



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10119425 A

(43) Date of publication of application: 12 . 05 . 98

(51) Int. Cl.

B41M 5/00  
D21H 19/20  
D21H 17/55  
D21H 17/63

89/982770

(21) Application number: 08283811

(71) Applicant: CANON INC

(22) Date of filing: 25 . 10 . 96

(72) Inventor: KOMATA HIROSHI  
SAKAKI MAMORU

## (54) RECORDING PAPER AND INK JET RECORDING METHOD EMPLOYING THE SAME

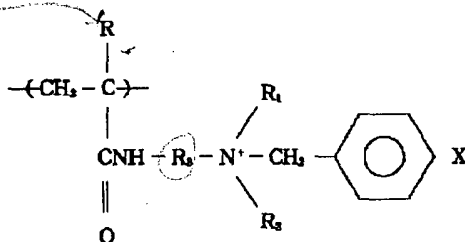
CH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>. X shows halogen ion, sulfate ion, the alkyl sulfate ion of carbon atomic number of 1-18 and the like.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the water resistance of a picture by a method wherein a base paper, having the principal constituents of fibrous substance and filler as well as a specific volume in a specified range, is specified to contain cation polymer, having the effective constituent of a polymerized substance consisting of the skeleton of acrylamide alkyl quarternary ammonium salt having benzyl group, and water-soluble resin.

SOLUTION: A base paper, consisting of the principal constituents of fibrous substance as well as filler and specified, so as to have a specific volume in the range of more than 1.2cm<sup>3</sup>/g and lower than 2.0cm<sup>3</sup>/g, is specified so as to contain cation polymer, having the effective constituent of polymerized substance consisting of the skeleton of (meta) acrylamide alkyl quarternary ammonium salt having benzyl group shown by a general formula, and water-soluble resin. In the formula, R shows hydrogen atom or methyl group, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> show hydrogen atom or aliphatic alkyl group of carbon atomic number of 1-18, and R<sub>3</sub> shows an alkylene group having the carbon atomic number of 1-4 or



89/982770



## MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】  
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]  
Japanese Patent Office (JP)

(12)【公報種別】  
公開特許公報 (A)

Laid-open (kokai) patent application number (A)

(11)【公開番号】  
特開平 10 - 1 1 9 4 2 5

(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]  
Unexamined Japanese Patent No. 10-119425

(43)【公開日】  
平成 10 年 (1998) 5 月 1  
2 日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]  
May 12th, Heisei 10 (1998)

(54)【発明の名称】  
記録紙及びこれを用いたインク  
ジェット記録方法

(54)[TITLE]  
A recording paper and the ink jet recording  
method using this.

(51)【国際特許分類第 6 版】  
B41M 5/00  
D21H 19/20  
17/55  
17/63

(51)[IPC]  
B41M 5/00  
D21H 19/20  
17/55  
17/63

【FI】  
B41M 5/00 B  
D21H 1/34 E  
3/58  
3/68

[FI]  
B41M 5/00 B  
D21H 1/34 E  
3/58  
3/68

【審査請求】  
未請求

[EXAMINATION REQUEST]  
UNREQUESTED

【請求項の数】 9

[NUMBER OF CLAIMS] Nine

【出願形態】 OL

[Application form] OL

【全頁数】 12

[NUMBER OF PAGES] 12

(21)【出願番号】  
特願平 8 - 2 8 3 8 1 1

(21)[APPLICATION NUMBER]  
Japanese Patent Application No. 8-283811

09/982770

(22) 【出願日】

平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 0 月 2  
5 日

(22)[DATE OF FILING]

October 25th, Heisei 8 (1996)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

0 0 0 0 0 1 0 0 7

[ID CODE]

000001007

【氏名又は名称】

キャノン株式会社

Canon Inc.

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0  
番 2 号

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 小俣 宏志

Hiroshi Komata

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0  
番 2 号キャノン株式会社内

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 坂木 守

Mamoru Sakaki

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0  
番 2 号キャノン株式会社内

[ADDRESS]

(74) 【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】 丸島 儀一

Giichi Marushima

## (57)【要約】

## 【課題】

表面に特殊なコーティングの施していない普通紙であって、良好なインク定着性を有しながら文字品位も良好であり、記録画像の耐水性を改善した記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

## 【解決手段】

繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上  $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下の範囲にある原紙に、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有させた記録紙であり、アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを上記の記録紙に付与して画像を形成するインクジェット記録方法である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上  $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下の範囲にある原紙に、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有せしめたことを

## (57)[SUMMARY]

## [SUBJECT]

To provide the recording paper which is the copy paper without being given special coating to the surface, has favourable character quality and improves the water resistance of a record image while having the favourable ink fixity, and, the ink jet recording method using this.

## [SOLUTION]

It is the recording paper which contains the cation polymer, the cation polymer which uses as an active ingredient polymer using (meth)acrylamide alkyl quaternary ammonium salt having a benzyl group as a *skeleton*, and the water soluble resin in the base paper which is essentially made of a fibrous material and a filler, and has the specific volume in the range of  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g} - 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

It is the ink jet recording method by which ink which contains at least the water soluble dye, which has an anionic group, is provided on an above-mentioned recording paper, and an image is formed.

## [CLAIMS]

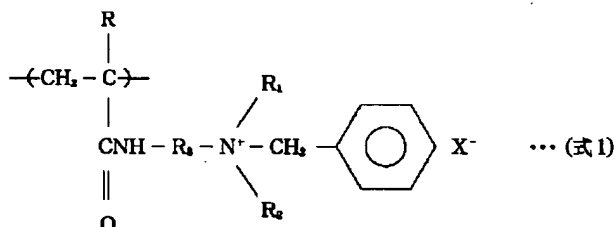
## [CLAIM 1]

A recording paper, in which a cation polymer, shown by the following general formula (1), which uses as an active ingredient the polymer using as a skelton (meth)acrylamide alkyl quaternary ammonium salt which has benzyl group, and the water soluble resin are made to contain in the base paper which is essentially made of a fibrous material and a filler as a main body, and has the specific volume in the range less than  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g} - 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

特徴とする記録紙。

【外 1】

[Outer 1]



Formula 1

(式中、R は水素原子またはメチル基、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は水素原子あるいは炭素原子数 1～18 の脂肪族アルキル基を表し (R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は同一であっても異なっても良い)、R<sub>3</sub> は炭素原子数 1～4 のアルキレン基もしくは CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> を示す。X<sup>-</sup> はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数 1～18 のアルキル硫酸イオン、炭素原子数 1～18 のアルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

(In the formula, R is a hydrogen atom or a methyl group. R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> show the aliphatic alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-18 (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> may be the same or different). R<sub>3</sub> shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-4, or CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>. X<sup>-</sup> is a halogen ion and a sulfate ion, an alkyl sulfate ion of the carbon atomic numbers 1-18, an alkyl or aryl sulphonic acid ion of the carbon atomic number 1-18 and an acetic acid ion).

【請求項 2】

前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を原紙の表面に塗布してなる請求項 1 に記載の記録紙。

【CLAIM 2】

A recording paper described in Claim 1 which applies an above-mentioned cation polymer and a water soluble resin on the surface of a base paper.

【請求項 3】

前記水溶性樹脂がデンプンである請求項 1 もしくは 2 に記載の記録紙。

【CLAIM 3】

A recording paper of Claim 1 or 2 wherein an above-mentioned water soluble resin is a starch.

【請求項 4】

前記デンプンがカチオン化デンプン

【CLAIM 4】

A recording paper described in Claim 3 whose

ブンである請求項 3 に記載の記録紙。

above-mentioned starch is a cationised starch.

**【請求項 5】**

前記カチオンポリマーの重量平均分子量が 20 万から 200 万の範囲にある請求項 1 乃至 4 に記載の記録紙。

**[CLAIM 5]**

A recording paper described in the Claims 1-4 which have the average molecular weight of an above-mentioned cation polymer in the range of 200,000 to 2,000,000.

**【請求項 6】**

前記カチオンポリマーと前記水溶性樹脂を含み、B 型回転粘度計で測定した 6 r p m における粘度が、1 0 0 0 から 4 0 0 0 c p の範囲にある塗工液を原紙に塗布した請求項 2 に記載の記録紙。

**[CLAIM 6]**

A recording paper described in Claim 2 which applied the coating liquid which contains an above-mentioned cation polymer and an above-mentioned water soluble resin and has the viscosity at 6 rpm measured by the B type rotational viscometer in the range of 1000 - 4000 cps, to the base paper.

**【請求項 7】**

アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを請求項 1 乃至 6 に記載の記録紙に付与することを特徴とするインクジェット記録方法。

**[CLAIM 7]**

An ink jet recording method, in which ink which contains at least the water soluble dye which has an anionic group is provided on a recording paper described in Claims 1 or 6.

**【請求項 8】**

前記インクが更に、アニオン性を有する化合物を含む請求項 7 に記載のインクジェット記録方法。

**[CLAIM 8]**

The ink jet recording method described in Claim 7 in which above-mentioned ink contains further the compound which has an anionic.

**【請求項 9】**

前記インクがイエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの 4 色からなる請求項 7 もしくは 8 に記載のインクジェット記録方法。

**[CLAIM 9]**

The ink jet recording method of Claim 7 or 8 wherein the above-mentioned ink consists of the four colours of yellow, a cyan, magenta, and a black.

**【発明の詳細な説明】**

**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]**

**【 0 0 0 1 】**

**[0001]**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、特殊なコーティングの施していない、いわゆる普通紙に関し、とりわけインクジェット記録方式による印字において、印字品位と印字画像の耐水性に優れた記録紙とそれを使用したインクジェット記録方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

インクジェット記録方式は、記録の高速化、カラー化、高密度化が容易なことから注目されており、インクジェット記録方式を用いた記録装置も普及している。こうしたインクジェット記録方式には、例えば特開昭 59-35977 号公報や特開平 1-135682 号公報に開示されるような、専用コート紙が用いられてきた。専用コート紙の問題点は以下の3点である。

1. 普通紙のような風合いに欠ける。
2. 鉛筆筆記性が悪い。
3. コート層の粉落ちの可能性がある。

**【0003】**

さらに、モノクロ記録やビジネスカラー記録の分野では専用紙を用いるのではなく、オフィスで容易に入手できる、低価格で汎用性のある普通紙に記録できることが求められている。

**【0004】**

しかしながら、現在オフィスに

**[TECHNICAL FIELD]**

This invention relates to the so-called copy paper which has not given special coating.

Especially it relates to the recording paper which is excellent in printing quality and the water resistance of a printing image in the printing by the ink jet recording system, and the ink jet recording method which uses it.

**[0002]****[PRIOR ART]**

The ink jet recording system attracts attention from improvement in the speed of a record, colourisation and high-densification being easy.

The recording device using the ink jet recording system has also prevailed.

The exclusive coated paper which is shown by unexamined Japanese patent No. 59-35977 gazette and Unexamined Japanese Patent No. 1-135682 gazette, for example, has been used for such an ink jet recording system.

The problem of an exclusive coated paper is the following 3 points.

1. The feel like copy paper is missing.
2. Pencil markability is bad.
3. There is possibility of the powder omission of a coat layer.

**[0003]**

Furthermore, exclusive paper is not used in the field of a monochrome record or a business colour record. It is searched for that it can record in the regular paper which is versatile at a low cost which can acquire to hand easily in office.

**[0004]**

However, they are toner transfer papers (PPC paper), such as the copying machine using the



普及している電子写真方式を用いた複写機等のトナー転写紙

(PPC用紙)であって、十分なインクジェット記録適性を十分に満足するものは、いまだ見出されていない。インクジェット記録方式における PPC 用紙を用いた問題点は、以下の2点である。すなわち、

- 1.インクが紙層内に吸収される際に、紙の繊維に沿って滲むため、ドットが過大に滲んだり、ドットの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られにくい。
- 2.水溶性の記録剤を用いるために記録画像の耐水性が不十分である。

#### 【0005】

安価に文字品位を良好にする手段として、一般的にデンプンが用いられているが記録画像の耐水性が得られない。

#### 【0006】

記録画像の耐水性を高める手段として、特開昭56-99693号公報には、ハロゲン化第四級アンモニウム塩等を含有させたインクジェット記録用紙が開示されている。しかし、このような耐水化剤は少量では耐水性の効果が低いという欠点がある。また、少量の使用で耐水性を良好にする手段として、特開昭61-58788号公報には、ポリアリルアミン塩を含有させた記録紙が開示されている。しかし、特殊なコート層を設けず、ポリアリルアミン塩の

electrophotographic system which has prevailed through office currently.

That which satisfies sufficient ink jet recording ability sufficiently is not yet found.

The problem using PPC paper in an ink jet recording system is the following 2 points.

That is,

1. In case ink is absorbed in a paper layer, in order to spread along fiber of paper, a dot spreads excessively. The periphery of a dot becomes a jag.

Moreover, it fades. The so-called feathering occurs.

A clear character and image are hard to be obtained.

2. Since it uses a water-soluble record agent, water-resistance of a record image is inadequate.

#### [0005]

As means which cheaply carries out a character quality satisfactorily, although the starch is used in general, water-resistance of a record image is not obtained.

#### [0006]

As means which enhances water-resistance of a record image, the ink jet recording paper which made the halogenated quaternary ammonium salt etc. contain is indicated by unexamined Japanese patent No. 56-99693 gazette.

However, such a water-resistance-ized agent has the fault that a waterproof effect is low, in small amount.

Moreover, the recording paper which made the polyallyl amine salt contain is indicated by unexamined Japanese patent No. 61-58788 gazette as a means which makes water-resistant satisfactory by a small amount of usage.

However, the recording paper which does not provide a special coat layer but contains only a

みを含む記録紙は、画像濃度が低いという問題がある。

polyallyl amine salt has the problem that an image density is low.

**【0007】**

さらに特開平8-108618号公報には、ベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩あるいはベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を含有させた記録紙が開示されている。ベンジル基により疎水性を持たせ水分子を染料に近づけさせないことで耐水性を向上させているため、デンプン等の水溶性樹脂の表面サイズ剤と共に繊維状物質及び填料よりなるシート材の表面に塗布した場合その疎水性のためにインクをはじいてしまうという問題点がある。

**[0007]**

Furthermore the recording paper which contain polymer uses as a skelton the (meth)acrylic acid alkyl quaternary ammonium salt which has a benzyl group or the (meth)acrylamide alkyl quaternary ammonium salt which has benzyl group is indicated in Unexamined Japanese Patent 8-108618 gazette.

It is raising water-resistant by giving hydrophobicity by the benzyl group and not making a water molecule brought close in a dyestuff. Therefore, there is a problem that when applying to the surface of the sheet material which consists of a fibrous material and a filler with the surface size agent of water soluble resins, such as a starch, ink will be flipped for the hydrophobicity.

**【0008】****[0008]****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は上記に鑑みて下記2点の課題を解決するためになされたものである。すなわち表面に特殊なコーティングの施していない普通紙であって、(1)良好なインク定着性を有しながら文字品位も良好であり、(2)記録画像の耐水性を改善した、記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

**[PROBLEM ADDRESSED]**

This invention is made, in order to take an example in the above and to solve the subject of the 2 following points.

That is, it is the regular paper which has not given special coating to the surface.

(1) A character quality is also favourable, having a favourable ink fixity, and it is、 $\cdot^*$ . (2) It has improved water-resistance of a record image. The above recording paper and the ink jet recording method using this are provided.

**【0009】****[0009]**

【課題を解決するための手段】  
 上記の目的は、以下の本発明により達成される。

## 【0010】

すなわち本発明は、繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上  $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下の範囲にある原紙に、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有せしめたことを特徴とする記録紙である。

## 【0011】

## 【外2】

## [SOLUTION OF THE INVENTION]

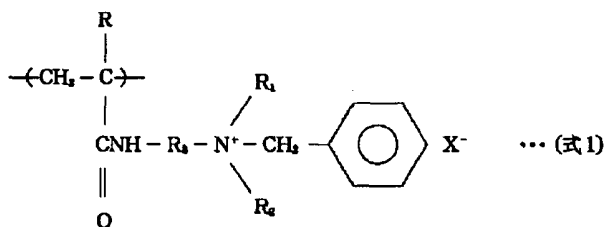
The above-mentioned purpose is attained by the following this invention.

## [0010]

Namely, this invention is the recording paper wherein the cation polymer shown by the following general formula (1) which uses as an active ingredient polymer using as a skelton (meth)acrylamide alkyl quaternary ammonium salt which has benzyl group, and the water soluble resin are made to contain in the base paper which is essentially made of a fibrous material and a filler, and has the specific volume in the range of  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## [0011]

## [Outer 2]



Formula 1

(式中、R は水素原子またはメチル基、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素原子あるいは炭素原子数 1~18 の脂肪族アルキル基を表し ( $R_1$  及び  $R_2$  は同一であっても異なっても良い)、 $R_3$  は炭素原子数 1~4 のアルキレン基もしくは  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$  を示す。X<sup>-</sup>

(In the formula, R is a hydrogen atom or a methyl group.  $R_1$  and  $R_2$  express the aliphatic alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-18 ( $R_1$  and  $R_2$  may be the same or different).  $R_3$  shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-4, or  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ .

X<sup>-</sup> is a halogen ion, a sulfate ion, and the alkyl sulfate ion of the carbon atomic numbers 1-18,

はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数 1 ～ 18 のアルキル硫酸イオン、炭素原子数 1 ～ 18 のアルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

alkyl or aryl sulphonic acid ion of the carbon atomic numbers 1-18, and acetic acid ion).

**【0012】**

また、アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを上記の記録紙に付与して画像を形成するインクジェット記録方法である。

**[0012]**

Moreover, it is the ink jet recording method which provides ink which contains at least the water soluble dye which has an anionic group, on an above-mentioned recording paper, and forms an image.

**【0013】**

以下に本発明を詳細に説明する。

**[0013]**

This invention is explained in detail below.

**【0014】****[0014]****【発明の実施の形態】**

本発明では、一般式(1)で表される、第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーと水溶性樹脂を記録紙に含有させることにより、付与されたインクが記録紙上あるいは記録紙に浸透した所でこれらの物質と混合する結果、インクに含まれる色材が記録紙中の水溶性樹脂により吸着されながら記録紙中のカチオンポリマーとイオンの相互作用により会合を起こすため、瞬間的に溶液相から分離を起こす。

**[Embodiment]**

A recording paper contains the quaternary ammonium salt type cation polymer and the water soluble resin which are expressed with a general formula (1), in this invention. Thus the provided ink is mixed with these materials on the recording paper or in the place which it permeated recording paper.

As a result, the color material contained in ink generates the association with the cation polymer in recording paper because of ion-interaction, while being absorbed by the water soluble resin in recording paper. Therefore, separation is generated from solution phase on an instantaneous target.

**【0015】**

このとき、カチオンポリマーが水溶性樹脂中に固定されているため、上述した染料とカチオンポリマーの会合体も記録紙中の水溶性樹脂中に固定されて、記

**[0015]**

Since the cation polymer was being fixed in the water soluble resin at this time, the association of the dyestuff mentioned the above and a cation polymer was also fixed in the water soluble resin in recording paper.

It is difficult to enter the gap between the

録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなり、その結果として固液分離した液体部分のみが記録紙中にしみこむことになり、印字品位と定着性の両立が達成される。また、上記凝集体は本質的に水不溶性であるから、形成された画像の耐水性はより改善されたものとなる。

**【0016】**

本発明で使用する第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーが優れた記録画像の耐水性を発揮する理由は、染料と反応するカチオン基が高密度に存在し、一旦カチオンポリマーと染料とが結合してコンプレックスを形成すると、そこに水分子が近づきにくい疎水性を与えるベンジル基が存在するためであり、ポリマーの分子量効果によって、ポリマーが染料を強固に捕捉し再溶解させないことによると考えられている。

**【0017】**

しかしながら、カチオンポリマーが疎水性であればあるほど印字品位が良好であるわけではなく、カチオンポリマーの疎水性が高すぎるとインクをはじいてしまうので、文字品位が低下するばかりでなく、インクに含まれている色材が記録表面のカチオン基としか反応できず、記録紙中のカチオン基と反応できないために耐水性は逆に低下する。また、疎水性が低い場合も前述の耐水化メカニズムに従って耐水性は当然低下してしまう。

interfibres of recording paper.

Only the liquid portion solid-liquid separated as a result seeps into recording paper.

Both of a printing quality and a fixity is attained.

Moreover, since the above aggregate water-insoluble came out essentially and it was, the water resistance of the formed image has been improved more

**[0016]**

The water resistance of the record image excellent in the quaternary ammonium salt type cation polymer used with this invention is demonstrated. The cation group to which the reason reacts with a dyestuff exists with high density. Once a cation polymer and a dyestuff couple and the complex is formed, the benzyl group which gives the hydrophobicity by which a water molecule seldom approximates there exists.

A polymer catches a dyestuff firmly and does not make it dissolve again according to the molecular weight effect of a polymer. It is considered to be due to the above.

**[0017]**

However, if a cation polymer is hydrophobicity, the printing quality is not necessarily favourable. Since ink will be flipped if the hydrophobicity of a cation polymer is too high, a character quality reduces. The color material contained in ink can react only with the cation group on the surface of a record. Since it cannot react with the cation group in recording paper, water resistance reduces conversely.

Moreover, when hydrophobicity is low, naturally according to the above-mentioned water-resistance-ized mechanism, water resistance will reduce.

## 【0018】

このため、構造的に近い第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーであってもその特性は大きく異なる。たとえば特開平8-108618号公報の実施例1で使用されているベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩(下記一般式2)において、 $R=R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_2$ ,  $X=Cl$ )を骨格とする重合体とデンプン等の水溶性樹脂を坪量 $100\text{ g/m}^2$ 、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、ステキヒトサイズ度が5秒の原紙の表面に塗布した場合は、特にインクをはじくことはなかったが、耐水性は悪かった。

## [0018]

For this reason, even when it is a structurally near quaternary ammonium salt type cation polymer, the property differs greatly.

For example, in the (meth)acrylic acid alkyl quaternary ammonium salt (following general formula 2) which has the benzyl group used in Example 1 in Unexamined Japanese Patent No. 8-108618 gazette, When applying polymer which makes as a skelton  $R=R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_2$ ,  $X=Cl$ ), and water soluble resins, such as a starch, to the surface of a base paper of  $100\text{ g/m}^2$  basic weight, thickness  $100\text{ }\mu\text{m}$ , and Stockigt sizing degree 5 seconds, especially ink was not repelled.

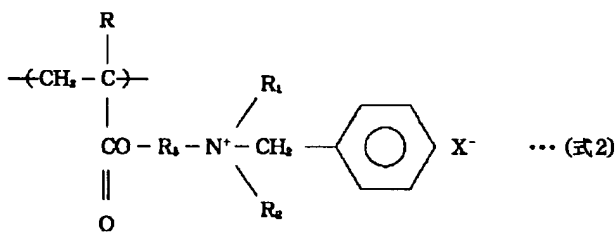
However, water resistance was bad.

## 【0019】

## [0019]

## 【外3】

## [Outer 3]



Formula 2

## 【0020】

また特開平8-108618号公報の実施例3で使用されているベンジル基を有する(メタ)アクリルアミノアルキル第四級アンモニウム塩(一般式(1)に

## [0020]

Moreover, ink is repelled when applying polymer which makes as a skelton the (meth)acryl aminoalkyl quaternary ammonium salt (in a general formula (1),  $R=H$ ,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=Cl$ ) which has benzyl group used in Example 3 of Unexamined Japanese

において、 $R=H$ ,  $R_1=R_2=C$   
 $H_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=C(1)$   
 を骨格とする重合体と水溶性樹脂を坪量  $100\text{ g/m}^2$ 、厚さ  $100\text{ }\mu\text{m}$ 、ステキヒトサイズ度が5秒の原紙の表面に塗布した場合は、インクをはじいてしまい、さらに耐水性も悪かった。

#### 【0021】

そこで本発明では、疎水性の高いカチオンポリマーであっても、インクをはじかず、優れた文字品位、画像品位、記録画像の耐水性を実現するためには、前記カチオンポリマーと前記水溶性樹脂が塗布される原紙の特性、とりわけその比容積が重要であり、その値が  $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$  以上  $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$  以下の範囲にある原紙を用いることが好ましいことを見出した。ここでいう比容積とは、紙の一定質量に対する容積であり、密度の逆数である。紙の比容積の値は、JIS-P-8118（紙及び板紙の厚さと密度の試験方法）に従って求められる。

#### 【0022】

原紙の比容積が  $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$  未満の高密度な構造では、前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を塗布した場合、いずれの成分も原紙表面に局在化するために水溶性樹脂の表面サイズ効果もよく効くが、カチオンポリマーの疎水性もかなり効いてしまうのでインクをはじいてしまう。

#### 【0023】

Patent 8- 108618 gazette, and a water soluble resin to the surface of a base paper of  $100\text{ g/m}^2$  basic weight, thickness  $100\text{ }\mu\text{m}$ , and Stockigt sizing degree 5 seconds.

Furthermore water resistance was also bad.

#### [0021]

Then in this invention, in order to achieve the outstanding character quality, image quality, and the water resistance of a record image without repelling ink even when it is a highly hydrophobic cation polymer, the property, especially the specific volume, of a base paper to which an above-mentioned cation polymer and an above-mentioned water soluble resin are applied is important.

It found that it was desirable to use the base paper which has the value in the range of  $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ - $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ .

The specific volume here is a volume to the fixed mass of paper.

It is the inverse of a density.

The value of the specific volume of paper is calculated according to JIS-P-8118 (test method of the thickness of paper and a paper board, and a density).

#### [0022]

As for the structure with which specific volume of a base paper is a high density less than  $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ , since the localization also of any component is carried out to the base paper surface when an above-mentioned cation polymer and a water soluble resin are applied, the surface size effect of a water soluble resin is also well effective.

However, since the hydrophobicity of a cation polymer is also considerably effective, ink will be repelled.

#### [0023]

On the one hand, as for the structure with which

一方原紙の比容積が  $2.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$  を越える低密度な構造では、前記カチオンポリマーと水溶性樹脂が共に原紙内部に深く入り込むため表面サイズ効果が十分発揮できず、インクをはじくことは無いが、フェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られずに文字品位及び画像品位が共に低下してしまう。

**【0024】**

上記本発明でいう範囲の比容積を有する原紙に前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を塗布した場合であれば、文字品位、画像品位、画像の耐水性が共に優れた記録紙を得ることができる。

**【0025】**

つぎに本発明の好ましい実施態様について述べ、本発明をさらに詳細に説明する。

**【0026】**

本発明の記録紙に含有される第1の成分であるカチオンポリマーは、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーである。

**【0027】****【外4】**

the specific volume of a base paper is a low density over  $2.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ , since an above-mentioned cation polymer and a water soluble resin enter both the insides of a base paper deeply, the sufficient exertion of the surface size effect cannot be carried out. Ink is not repelled. However, a feathering occurs.

A clear character and an image are not obtained but both a character quality and an image quality will reduce.

**[0024]**

If it is the case where an above-mentioned cation polymer and a water soluble resin are applied to the above base paper which has the specific volume of the range of this invention, recording paper excellent in all the water resistance of a character quality, an image quality, and an image can be obtained.

**[0025]**

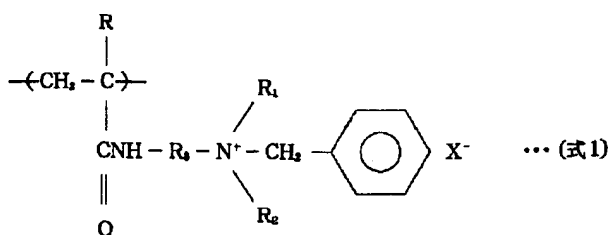
The desirable embodiment of this invention is described below and this invention is demonstrated even in detail.

**[0026]**

The cation polymer which is the first component contained on recording paper of this invention is the cation polymer shown by the following general formula (1) which uses as an active ingredient the polymer using as a skeleton the (meth)acrylamide alkyl quaternary ammonium salt which has a benzyl group.

**[0027]****[Outer 4]**





Formula 1

(式中、R は水素原子またはメチル基、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は水素原子あるいは炭素原子数 1～18 の脂肪族アルキル基を表し (R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は同一であっても異なっても良い)、R<sub>3</sub> は炭素原子数 1～4 のアルキレン基もしくは CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub> を示す。X はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数 1～18 のアルキル硫酸イオン、炭素原子数 1～18 のアルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

## 【0028】

このカチオンポリマーの耐水性の機能を左右する疎水性の程度は、カチオンポリマーの分子量によっても変化する。分子量が低いと疎水性が低くなり、水分子が染料に容易に近づくため耐水性が低下しやすい。分子量があまり高いと疎水性も高くなり原紙の特性ではカバーしきれない範囲となるとインクをはじき耐水性も低下する場合がある。これらを考慮すると、カチオンポリマーの好ましい重量平均分子量 (Mw) としては、20万から200万の範囲であり、100万から200万の範囲がより好ましい。

(In the formula, R is a hydrogen atom or a methyl group. R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> express the aliphatic alkyl group of a hydrogen atom or the carbon atomic numbers 1-18 (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> may be the same, or different). R<sub>3</sub> shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-4, or CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>.

X- is a halogen ion, a sulfate ion, and the alkyl sulfate ion of the carbon atomic numbers 1-18, an alkyl or aryl sulphonic acid ion of the carbon atomic number 1-18 and an acetic acid ion).

## [0028]

The grade of hydrophobicity of influencing the waterproof function of this cation polymer varies also with the molecular weight of a cation polymer.

Hydrophobicity will become low if molecular weight is low.

In order that a water molecule may bring close to a dyestuff easily, water resistance tends to reduce.

Hydrophobicity will also become high if molecular weight is too high. If it becomes the range where it cannot be covered by the property of a base paper, ink will be repelled, and water resistance may also reduce.

When considering these, as a desirable average molecular weight (Mw) of a cation polymer, it is the range of 200,000 to 2,000,000.

The range of 1,000,000 and 2,000,000 is more preferable.

## 【0029】

疎水性の程度は、同様にカチオンポリマーの構造によっても変化する。そのため、上記一般式(2)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーより、一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーの方が耐水化能力に優れていると考えられる。

## 【0030】

また、染料とカチオンポリマーのカチオン基との反応のしやすさの点で一般式(1)の式中、カチオン基につながっている $R_1$ 及び $R_2$ は水素原子あるいは炭素原子数1~18の脂肪族アルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~3の脂肪族アルキル基であることがより好ましい。

## 【0031】

記録紙中に含有されるカチオンポリマーの量としては、 $0.05 \sim 7 \text{ g/m}^2$ が好適な範囲である。かかる量が $0.05 \text{ g/m}^2$ より少ない場合は効果がなく、 $7 \text{ g/m}^2$ より多いと耐光性が悪くなる傾向にある。より好ましい範囲は $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。かかる量は、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。

## 【0029】

The grade of hydrophobicity varies with the structure of a cation polymer similarly.

Therefore, it is considered that the cation polymer shown by the general formula (1) which uses as an active ingredient the polymer using as a skelton the (meth)acrylamide alkyl quaternary ammonium salt which has a benzyl group is superior to the cation polymer shown by above general formula (2) which uses as an active ingredient the polymer using as a skelton the (meth)acrylic acid alkyl quaternary ammonium salt which has a benzyl group in a water-resistance-ized capability.

## 【0030】

Moreover, at the point of the ease of carrying out of reaction of a dyestuff and the cation group of a cation polymer It is desirable that  $R_1$  and  $R_2$  which connect with the cation group in the formula of a general formula (1) are hydrogen atom or the aliphatic alkyl group of the carbon atomic number 1-18. It is more preferable that it is the aliphatic alkyl group of the carbon atomic numbers 1-3.

## 【0031】

As quantity of the cation polymer contained in recording paper,  $0.05 \sim 7 \text{ g/m}^2$  is a suitable range.

It is ineffective when such quantity is fewer than  $0.05 \text{ g/m}^2$ . When more than  $7 \text{ g/m}^2$ , a light resistance is in the trend to become bad.

A more preferable range is  $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$ .

Such quantity needs to determine the optimum range with the combination of each material to use.

る。

**【0032】**

本発明の記録紙に含まれる第2の成分である水溶性樹脂としては、ノニオン性の水溶性高分子であるデンプン；ポリアクリルアマイド；ポリビニルピロリドン；カルボキシメチルセルロース；ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性セルロース；ポリビニルメチルエーテル；ポリビニルアセタール；ポリビニルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されない。

**【0033】**

上記水溶性樹脂はカチオン性高分子物質であることがより好ましい。これらのカチオン性高分子物質は、例えばポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キトサン酢酸塩等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。また塩酸塩型、酢酸塩型に限定されるわけではない。

**【0034】**

同様に、上記ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化したものでも良い。具体的には、カチオン化デンプン、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアマイドとアミノメチルアクリルアマイド4級塩との共重合体等を挙げることができるが、もちろんこれらの化合物に限定されない。

**[0032]**

As the water soluble resin which is the 2nd component contained in recording paper of this invention, Starch which is a nonionic water soluble polymer; Polyacryl amide; Polyvinyl pyrrolidone; Water-soluble celluloses, such as carboxymethylcellulose, the hydroxy methyl cellulose, and a hydroxy propyl cellulose; Polyvinyl methyl ether; Polyvinyl acetal; Polyvinyl alcohol etc. are mentioned.

However, it is not limited to these.

**[0033]**

It is more preferable that an above water soluble resin is a cationic polymeric material.

These cationic polymeric materials can mention a polyallyl amine salt acid salt, a polyamine sulphone hydrochloride, a polyvinyl amine salt acid salt, chitosan acetate, etc., for example.

However, of course, it is not limited to these.

Moreover it is not necessarily limited to a hydrochloride type and an acetate type.

**[0034]**

Similarly, the cationised thing carried out may be used in a part of above nonionic polymeric material.

Specifically, a cationised starch, the copolymer of a vinyl pyrrolidone and the 4th class salt of aminoalkyl alkylate, the copolymer of an acrylamide and the 4th class salt of an amino methyl acrylamide, etc. can be mentioned.

However, of course, it is not limited to these compounds.

## 【0035】

上記の例示化合物のうち、デンプン、とりわけカチオン化デンプンがコスト及び性能のうえで好ましい。

## 【0036】

もし水溶性樹脂がアニオン性の場合、本発明で使用するカチオンポリマーのカチオン基とイオンの相互作用により会合を起こしてしまい、破片状の不溶性物質を作り、塗布ムラを起こすばかりでなく染料と反応するカチオン基の量を著しく低下させてしまうことがある。

## 【0037】

本発明では、これら2種の物質を溶媒、とりわけ水に溶解または分散した塗工液を原紙に塗布して記録紙を調製するのであるが、付与されるインクのはじきを防ぐために原紙の比容積を $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下にしてあるので、もし塗工液の粘度が低いと塗膜が繊維をきれいにカバーできずにインクが紙層内に吸収される際に、紙の繊維に沿って滲むため、ドットが過大ににじんだり、ドットの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られない場合がある。また、塗工液の粘度が高いとインクが紙層内に吸収されないためインクが表面で凝集してしまいムラになる、いわゆるビーディングが起きて良好な画像が得られない場合がある。イン

## 【0035】

Among above-mentioned illustration compounds, a starch, especially a cationised starch are desirable on cost and a property.

## 【0036】

When a water soluble resin is an anionic, the association is generated by the cation group of the cation polymer and an ion-interaction which are used with this invention.

Split-like an insoluble material is made.

An application nonuniformity is generated. The quantity of the cation group which reacts with a dyestuff may be made to reduce remarkably.

## 【0037】

The coating liquid which dissolved or dispersed 2 sorts of these materials in the solvent, especially water is applied to a base paper in this invention, and recording paper is prepared.

However, in order to prevent the repellence of ink provided, the specific volume of a base paper is set to  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ . If the viscosity of a coating liquid is low, a coating film cannot cover fiber finely. In case ink is absorbed in a paper layer, it spreads along fiber of paper. Therefore, a dot spreads excessively. The periphery of a dot becomes a jag. Moreover, it fades. The so-called feathering occurs.

A clear character and an image may not be obtained.

Moreover, since ink will not be absorbed in a paper layer if the viscosity of a coating liquid is high, ink condenses on the surface and becomes a nonuniformity. The so-called beading breaks out and a favourable image may not be obtained.

Since reaction with a cation polymer will happen only on the surface if ink is not absorbed, water resistance also reduces.

クが吸収されないとカチオンポリマーとの反応が表面だけで起こるので耐水性も低下する。

**【0038】**

そこで良好な画像を得るための好ましい塗工液の粘度は、B型回転粘度計で測定した回転数6rpmにおいて1000から4000cpの範囲であり、2000から4000cpがより好ましい。この粘度範囲を容易に実現するうえでも水溶性樹脂としてはカチオン化デンプンを用いることが好ましい。

**【0039】**

塗工液に含まれるその他の成分としては、前記のカチオン性物質以外の界面活性剤や表面サイズ剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤が挙げられる。界面活性剤を加えることによって、インクによっては、画像濃度が高くなりブリーディングが改善される。

**【0040】**

用いる界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物、グリセロールの脂肪酸エス

**【0038】**

Then the viscosity of the desirable coating liquid for obtaining a favourable image is the range of 1000-4000cp at revolution number 6 rpm measured with the B type rotational viscometer. 2000 to 4000 cps are more preferable.

It is desirable to use a cationised starch as a water soluble resin also at the point which achieves this viscosity range easily.

**【0039】**

As a component of the others contained in a coating liquid, additives, such as surfactants other than an above-mentioned cationic material, a surface size agent, pH regulator, preservative, and antioxidant, are mentioned.

By adding a surfactant, depending on ink, an image density becomes high and a bleeding is improved.

**【0040】**

As the surfactant to use, higher alcohol ethylene oxide addition product, an alkylphenol ethylene oxide addition product, fatty acid ethylene oxide addition product, a polyhydric alcohol fatty acid ester ethylene oxide addition product, higher alkylamine ethylene oxide addition product, a fatty acid amide ethylene oxide addition product, the ethylene oxide addition product of fats and oils, polypropylene glycol ethylene oxide addition product, fatty acid ester of a glycerol, fatty acid ester of a pentaerythritol, sorbitol and fatty acid ester of a sorbitan, fatty acid ester of a sucrose, alkyl ether of a polyhydric alcohol, fatty acid amide of alkanolamines etc. are mentioned.

However, it is not necessarily limited to these.

テル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるわけではない。これらの中で、アセチレンアルコール、アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物は、特に効果がある。

**【0041】**

表面サイズ剤としては、SBR(スチレンブタジエンラバー)ラテックス、アクリルエマルジョン、スチレン/アクリル酸共重合体等の親水性部分と疎水性部分を分子内に有する樹脂、シリコンオイル、パラフィン、ワックス、フッ素化合物等、撥水性を有する物質などが挙げられる。

**【0042】**

本発明に用いられる原紙は、LBKP、NBKP等に代表される化学パルプ及び填料を主体とし、その他、サイズ剤や抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙される。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これらを主体とするものであってもよい。

**【0043】**

サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロロヒド

Among these, an acetylene alcohol, acetylene glycol, and especially its ethylene oxide addition product are effective.

**[0041]**

As a surface size agent, SBR (styrene butadiene rubber) latex, acryl emulsion, the resin which has in one molecule a hydrophilic part and hydrophobic parts, such as styrene / acrylic acid copolymer, the material which has water repellent properties, such as silicon oil, a paraffin, a wax, and a fluorine compound, are mentioned.

**[0042]**

The base paper used for this invention makes a main body chemical pulp and the filler which are represented by LBKP and NBKP etc.

In addition, a conventional method forms paper depending on the need using a sizing compound or an adjuvant for forming paper.

As a pulp material used, a mechanical pulp and waste paper-reclaimed pulp may be used together. Moreover, it may be the thing which is essentially made of these.

**[0043]**

As a sizing compound, a rosin size, an alkyl ketene dimer, alkenyl succinic anhydride, petroleum resin-based size, an epichlorohydrin, acrylamide, etc. are mentioned.

Moreover, as a filler, a calcium carbonate,

リン、アクリルアミド等が挙げられる。又、填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、二酸化チタン等が挙げられる。

**【0044】**

原紙の比容積を  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上  $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下に調整する方法としては、たとえば、原料パルプとしての短繊維パルプの比率を増加させ、プレスを強くしたり、逆に長繊維パルプの比率を増加させ、プレスを弱くする等の方法が挙げられる。

**【0045】**

上記の材料を用いて調製した本発明の記録紙は、水抽出 pH が 6 以上、より好ましくは 7 以上のものとして調整される。水抽出 pH とは、JIS-P-8133 に規定された試験片約 1.0 g を、蒸留水 70 ml に浸した際の抽出液の pH を JIS-Z-8802 に従って測定したものである。

**【0046】**

pH が前記の範囲に満たない場合には、紙自体の長期にわたる保存性の面で問題となってくるほか、紙面上で染料が十分な発色性を示さない場合がある。このようにして調製される記録紙のステキヒト・サイズ度は、低すぎると付着したインク滴が滲み過ぎ、鮮明な画像や文字が形成されにくくなり、また高すぎるとインクがいつまでたっても紙層中に吸収されないため、付着したインクの定着性、乾燥性が悪くなる傾向にある。このた

kaoline, a talc, the titanium dioxide, etc. are mentioned.

**【0044】**

As the method of adjusting the specific volume of a base paper to below  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ - $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ , for example, the ratio of the short fibre pulp as a raw material pulp is made to increase.

A press is strengthened.

Moreover, the ratio of a long fibre pulp is made to increase conversely.

Methods, such as weakening a press, are mentioned.

**【0045】**

Recording paper of this invention prepared using above-mentioned material is adjusted as a thing of a water extraction pH6 or more, more preferably 7 or more.

About water extraction pH, pH of the extract at the time of dipping about 1.0g of the test pieces specified to JIS-P-8133 in 70 ml of distilled water was measured according to JIS-Z-8802.

**【0046】**

In not fulfilling the range with above-mentioned pH, it becomes a problem in the viewpoint of the long-term preservability of paper itself. Colouring property with a sufficient dyestuff may not be shown on a paper surface.

Thus if the Steckigt sizing degree of recording paper prepared is too low, the adhering ink drop will spread too much. A clear image and a clear character become being hard to form.

Moreover since ink will never be absorbed in a paper layer if too high, the fixity of adhering ink and a drying property are in the trend to become bad.

For this reason it is desirable that a Steckigt sizing degree is within the limits of 0-40 seconds.

めステキヒト・サイズ度が0～40秒の範囲内であることが好ましい。

**【0047】**

本発明の記録紙は、従来の中性のPPC用紙と比べても、記録特性以外の表面形状や物理特性について大きな変更を伴わないため、電子写真記録用のトナー転写紙及びインクジェット記録用紙の双方に適用可能である。

**【0048】**

つぎに、本発明で使用するインクについて説明する。

**【0049】**

本発明で使用するインクは、上述したアニオン性基を含有する水溶性染料と水、水溶性有機溶剤を含み、必要に応じてその他の成分、例えば粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を含ませることができる。

**【0050】**

本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス (COLOUR INDEX) に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料、食用染料であれば特に限定されない。また、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えばスルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然含

**[0047]**

Even when it compares recording paper of this invention with the neutral conventional PPC paper, it is not accompanied by big alteration about the surface shapes or the physical properties other than a record property. Therefore, it is applicable to the both sides of the toner transfer paper for electrophotographic recordings, and an ink jet recording paper.

**[0048]**

Below, ink used with this invention is demonstrated.

**[0049]**

Ink used with this invention contains the water soluble dye containing the anionic group mentioned the above, water, and the water-soluble organic solvent. Other components, for example, viscosity regulator, pH regulator, preservative, a surfactant, antioxidant, etc. can be included depending on the need.

**[0050]**

As the water soluble dye containing the anionic group used with this invention, it will not be limited especially if it is the water-soluble acid dye indicated by the Color Index (COLOUR INDEX), a direct color, a reactive dye, and a food color.

Moreover, if that which does not have a description in a Color Index also has anionic groups, for example, a sulphone group, carboxy group, etc., there is especially no limitation.

Naturally in the water soluble dye said here, the thing with the pH dependence of solubility is also contained.



まれる。

**【0051】**

インクに使用される水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類；その他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。

**【0052】**

上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、インク全重量に対して1~50重量%、さらに好ましくは2~30重量%が好適な範囲である。

**[0051]**

As the water-soluble organic solvent used for ink, amides, such as a dimethylformamide and a dimethylacetamide;

Ketones, such as acetone;

Ether, such as tetra hydrofurane and a dioxane; polyalkylene glycol, such as polyethyleneglycol and polypropylene glycol; alkylene glycol, such as an ethylene glycol, a propylene glycol, butylene glycol, triethyleneglycol, 1,2,6-hexane triol, a thiodiglycol, a hexylene glycol, and diethylene glycol;

Lower alkyl ether of polyalcohols, such as an ethylene glycol methyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, and triethyleneglycol monomethyl ether;

Univalent alcohols, such as an ethanol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, and isobutyl alcohol; and glycerol, N-methyl-2-pyrrolidone, a 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, a triethanolamine, a sulfolane, a dimethyl sulphoxide, etc. are used.

**[0052]**

There is in particular no limitation about the content of the above water-soluble organic solvent.

However, 1-50 % of the weight, more preferably 2-30% of the weight is a suitable range to an ink total weight.

## 【0053】

インク中には、この他に必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である。

## 【0054】

また、インクの好適な物性値は25°C付近で、pHが3~12の範囲、表面張力が10~60 dyn/cmの範囲、粘度が1~30 c.p.sの範囲である。

## 【0055】

さらに本発明の効果を一層引き出すために、上記の成分に加えて、インク中に、アニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の高分子物質を添加してもよい。あるいは、前記両性界面活性剤をその等電点以上のpHに調整して使用しても良い。

## 【0056】

アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等、一般的なものが使用できる。また、アニオン性高分子物質の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、あるいは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。

## 【0057】

次に、インクジェット記録方式

## 【0053】

In addition to this, additives, such as a viscosity regulator, pH regulator, preservative, a surfactant, antioxidant, and an evaporation promoter, may be blended with ink depending on the need.

The choice of a surfactant is important especially when adjusting permeability of a liquid.

## 【0054】

Moreover, as for the suitable physical property value of ink, at near 25 degree C, it is the range of pH3 -12. The range whose surface tension is 10-60 dyns, Viscosity is the range which is 1-30 c.p.s

## 【0055】

Furthermore in order to elicit the effect of this invention much more, in addition to an above-mentioned component, the surfactant of an anionic or the polymeric material of an anionic may be added in ink.

Or, it may be used by adjusting an above-mentioned amphoteric surfactant to pH beyond the isoelectric point.

## 【0056】

As example of an anionic surfactant, a general thing, such as a carboxylate type, a sulfuric acid ester type, a sulphonate type, a phosphoric acid ester type, etc. can be used.

Moreover, as an example of an anionic polymeric material, an alkaline-soluble type resin, specifically a sodium polyacrylate or the thing in which a polymeric part is co-polymerised with acrylic acid.

However, of course, it is not limited to these.

## 【0057】

Next, an ink jet recording system is explained.

について説明する。

**【0058】**

インクジェット記録方法は、インクの小滴を種々の駆動原理を利用して、オリフィスより吐出して記録を行なわせる従来公知のインクジェット記録方式のいずれのものにも、適用可能である。その代表例として、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式をあげることができる。

**【0059】**

本発明のインクジェット記録方法に好適な一例のインクジェット記録装置を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。

**【0060】**

図1において、ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等を、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より

**[0058]**

The ink jet recording method can be applied to any of a conventionally well-known ink jet recording system which emits the droplet of ink from an orifice using various actuation principles and makes it record.

As the representative example, it is the method indicated by unexamined Japanese patent No. 54-59936 gazette. Ink which received the effect of a heat energy produces a rapid volume variation.

Ink is made to breathe out from a nozzle according to the effect power by this change of state. The above inkjet system can be mentioned.

**[0059]**

The ink jet recording device of a suitable example for the ink jet recording method of this invention is demonstrated below.

The example of head constitution which is the principal part of the apparatus is shown in Figure 1, 2, and 3.

**[0060]**

In Figure 1, a head 13 is glass which has the groove 14 which passes through ink. It is obtained by contacting ceramics or a plastics plate with the heat-generation head 15 (the head is shown in a diagram. However, not limited to this) used for a thermosensitive recording.

The heat-generation head 15 consists of the protective coat 16 formed by the silicon oxide etc., aluminium electrode 17-1, 17-2, the heat resistor layer 18 formed with a nichrome etc., a heat accumulation layer 19, and the substrate 20 with sufficient heat dissipation, such as an alumina.

なっている。

**【0061】**

インク 21 は吐出オリフィス (微細孔) 22 まで来ており、圧力 P によりメニスカス 23 を形成している。

**[0061]**

Ink 21 is coming to the emitting orifice (fine hole) 22.

A meniscus 23 is formed by pressure P.

**【0062】**

今、電極 17-1、17-2 に電気信号が加わると、発熱ヘッド 15 の n で示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク 21 に気泡が発生し、その圧力でメニスカス 23 が突出し、インク 21 が吐出し、オリフィス 22 より記録小滴 24 となり、記録シート 25 に向かって飛翔する。図 3 には図 1 に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝 26 を有するガラス板 27 と、図 1 に説明したものと同様な発熱ヘッド 28 を密着して製作されている。

**[0062]**

If an electrical signal is now applied to electrode 17-1, 17-2, the region shown by n of the heat-generation head 15 will carry out a heat-generation abruptly. Air bubbles is produced in ink 21 which has touched here. A meniscus 23 protrudes by the pressure. Ink 21 is breathed out.

It becomes the record droplet 24 from an orifice 22.

It scatters toward a recording sheet 25.

The external view of the put many multi heads is shown the head shown in Figure 1 in Figure 3.

This multi-head is manufactured by contacting the similar heat-generation head 28 to what was demonstrated to Figure 1, with the glass plate 27 which has the multi groove 26.

**【0063】**

尚、図 1 は、インク流路に沿ったヘッド 13 の断面図であり、図 2 は図 1 の A-B 線での切断図である。

**[0063]**

In addition, Figure 1 is a sectional drawing of a head 13 along the ink flow path.

Figure 2 is a cutting plane in A-B line of Figure 1.

**【0064】**

図 4 に、かかるヘッドを、組み込んだインクジェット記録装置の 1 例を示す。図 4 において、61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッドにより記録領域に

**[0064]**

1 example of the ink jet recording apparatus which integrated such a head in Figure 4 is shown.

In Figure 4, 61 is a blade as a wiping member.

The one end is held by the blade holding member, and turns into a fixed end.

The form of a cantilever is made.

A blade 61 is arranged by 1 which adjoined the record region by the recording head.

Moreover, in the example of this, it holds with

隣接した一に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

**【0065】**

65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

**【0066】**

51は記録媒体を挿入する為の

a projected form in the transfer route of a recording head.

62 is a cap.

A blade 61 arranges at a adjacent home position.

It transfers in the direction vertical to the direction of movement of a recording head, and it abuts with an emitting orifice surface.

It has the constitution which performs a capping.

Furthermore 63 is an ink absorber adjacently provided to a blade 61.

It holds with a projected form in the transfer route of a recording head like a blade 61.

The emitting restoration part 64 is composed by the above blade 61, the cap 62, and the absorber 63.

A removal of water content, dust, etc. is performed to an ink emitting orifice surface by the blade 61 and the absorber 63.

**【0065】**

65 has emitting energy generation means and is the recording head which records by breathing out ink to the recording medium opposing to the emitting orifice surface which distributed the emitting orifice 66 is a carriage for mounting a recording head 65 and transferring a recording head 65.

A carriage 66 is slidably connected with the guide shaft 67. A part of carriage 66 has connected with the belt 69 driven by the motor 68 (not shown).

Thereby, the transfer in alignment with the guide shaft 67 of a carriage 66 is attained.

The record region by the recording head 65 and its transfer of an adjacent region can be performed.

**【0066】**

51 is a sheet feeder for inserting a recording

給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙される。

**【0067】**

上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の突出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

**【0068】**

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

**【0069】**

上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為の記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴っ

medium. 52 is a paper feeding roller driven by the not shown motor.

A recording medium is fed to the position opposed with the emitting orifice surface of a recording head by these constitution.

The delivery roller 53 was distributed and paper is delivered as a record advances.

**[0067]**

In case a recording head 65 returns to a home position by the record completion etc. in above constitution, the cap 62 of the head restoration part 64 is evacuated from the transfer route of a recording head 65.

However, the blade 61 is protruded in the transfer route.

Consequently, the wiping of the emitting orifice surface of a recording head 65 is carried out.

In addition, when a cap 62 abuts to the projection surface of a recording head 65 and it performs a capping, a cap 62 is transferred so that it may protrude in the transfer route of a recording head.

**[0068]**

When a recording head 65 transfers from a home position to a record start position, the cap 62 and the blade 61 are positioned in the same position as the position at the time of the wiping mentioned the above.

Consequently, also in this transfer, the wiping of the emitting orifice surface of a recording head 65 is carried out.

**[0069]**

The transfer to the home position of an above-mentioned recording head is not only the record completion and emitting restoration time. While a recording head is transferring on the record region for a record, it transfers to the home position which adjoined the record region at the predetermined interval. An above wiping is performed in connection with this transfer.

て上記ワイピングが行われる。

**【0070】**

カラー化する場合には、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローのインクがそれぞれ入っている記録ヘッドをキャリッジ66上に並列に4色並べる。また、記録ヘッドを並列に並べずに、1個の記録ヘッドを縦列に4つに分割してもよい。さらに、インクは4色でなく、シアン、マゼンタ、イエローの3色でもよい。

**【0071】****【実施例】**

以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。文中、部とあるのは重量基準である。

**【0072】**

(実施例1) 原料パルプとしてLBKP90部とNBKP10部を混合し、叩解した後、炭酸カルシウム20部、アルケニル無水コハク酸0.2部、カチオン化デンプン0.5部を配合して、常法により坪量64 g/m<sup>2</sup>、厚さ90 μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙を抄造した。この原紙の比容積は1.4 cm<sup>3</sup>/gであった。

**【0073】**

次に、下記の成分[M-1]を混合溶解した後、前記原紙にバーコーターで1.5 g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、100℃のオーブンで3分間乾燥させた。

**[0070]**

It arranges four colours of the recording head in which ink of a black, a cyan, magenta, and yellow is respectively contained in colouring, with juxtaposition on a carriage 66.

Moreover, one recording head may be divided in a column four, without arranging a recording head in juxtaposition.

Furthermore, ink is not four colours. The three colours of a cyan, magenta, and yellow are sufficient.

**[0071]****[Example]**

An Example is used for below and this invention is concretely demonstrated to it.

In a sentence, part is based on weight.

**[0072]**

(Example 1) LBKP90 part and NBKP10 part are mixed as a raw material pulp.

After carrying out beating, calcium carbonate 20 part, alkenyl succinic anhydride 0.2 part, and starch 0.5 cationised part are blended.

The base paper which are 64 g/m<sup>2</sup> basic weight, thickness 90 micro-m, Stockigt sizing degree 15 seconds was made by the conventional method.

The specific volume of this base paper was 1.4 cm<sup>3</sup>/g.

**[0073]**

Next, after carrying out the mixture dissolution of the following component [M-1], it applies to an above-mentioned base paper by the bar coating device so that it may become 1.5 g/m<sup>2</sup>.

3 minutes was dried in 100-degree C oven.

【0074】

## 【M-1の成分】

下記で示すカチオンポリマーA  
 3部 (固形分として)

水溶性樹脂: カチオン化デ  
 ンブ 6部

(商品名; CATO304,  
 NATIONAL STARCH &  
 CHEMICAL 製)

水

残部

カチオンポリマーA: N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを塩化ベンジルで四級化したアクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライドとメチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶かし、窒素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) ヒドロクロライド0.1%水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物 (固形分15.5%、重量平均分子量: 150万、一般式(1)において、R=H,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=Cl$ )。

【0075】

つぎに下記の成分を混合し、さらにポアサイズが0.22μmのメンブレンフィルター (商品名; フロポアフィルター, 住友電工製) にて加圧濾過してイエロー, マゼンタ, シアン, ブラックのインク1-Y, 1-M, 1-C, 1-Kを得た。

[0074]

## [The component of M-1]

Cation polymer A shown below  
 Three parts (on a solid basis)

Water soluble resin: cationised starch  
 Six parts

(Brand name; CATO304, The product made from NATIONAL STARCH & CHEMICAL

Water

Balance

Cation polymer A: The acrylamide propyldimethyl benzylammonium chloride which quaternized N,N-dimethylamino propyl acrylamide by benzyl chloride and methylene bis acrylamide are dissolved to an ion exchange water.

While introducing nitrogen, it heats to 70 degree C.

2, 2'-azobis (2- amidinopropane) hydrochloride 0.1% aqueous solution is added. It is made to react for 2 hours at 85 degree C. the obtained compound (15.5% of solid contents, average molecular weight: 1,500,000, in a general formula (1),  $R=H$ ,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=Cl$ )

[0075]

Next, the following component is mixed.

Furthermore pressure filtration is carried out by the membrane filter (brand name; fluoro pore filter, product made from the Sumitomo electrical industry) whose pore size is 0.22 micrometers. Yellow, magenta, a cyan, ink 1-Y of a black, 1-M, 1-C, and 1-K were obtained.



**【0076】**

1-Y:  
 C. I. ダイレクトイエロー 8  
 6                      2部  
 チ オ ジ グ リ コ ー ル  
 10部  
 ア セ チ レ ノ ー ル E H  
 0.05部  
 水  
 残部

**[0076]**

1-Y:  
 C. I. direct yellow 86  
 Thiodiglycol  
 Acetilenol EH  
 Water  
 Remains

Two parts  
 Ten parts  
 0.05 parts

**【0077】**

1-M: 染料をC. I. アシッド  
 ドレッド 289; 2. 5部に代  
 えた以外は1-Yと同じ組成。

**[0077]**

1-M: The dyestuff was replaced with C.I. acid  
 red 289; 2.5 part. It is the same composition as  
 1-Y except an above.

**【0078】**

1-C: 染料をC. I. アシッ  
 ドブルー 9; 2. 5部に代えた  
 以外は1-Yと同じ組成。

**[0078]**

1-C: The dyestuff was replaced with 9; C.I. acid  
 blue 2.5 part. It is the same composition as 1-Y  
 except an above.

**【0079】**

1-K: 染料をC. I. フード  
 ブラック 2; 3部に代えた以外  
 は1-Yと同じ組成。

**[0079]**

1-K: The dyestuff was replaced with 2; C.I. Food  
 Black 3 part. It is the same composition as 1-Y  
 except an above.

**【0080】**

次に、上記で得られた記録紙及  
 びインクを用いて、1mm あた  
 り14本の割合で記録ノズルを  
 有する、熱の作用によりインク  
 滴を吐出させるインクジェット  
 方式（バブルジェット方式）の  
 記録ヘッドを搭載した記録装置  
 によりカラー画像を形成し、下  
 記の基準に基づいて記録画像を  
 評価した。その結果を表1に示  
 す。

**[0080]**

Next, using recording paper and ink obtained  
 above, a colour image is formed by the  
 recording device which mounted the recording  
 head of an inkjet system (bubble jet system)  
 which has a record nozzle at a ratio of 14 per  
 mm, and which emits an ink drop by effect of a  
 heat.

The record image was evaluated based on  
 following reference standard.

The result is shown in Table 1.

**【0081】**

1. 文字品位の評価  
 ドットが過大に滲んだり、ドッ

**[0081]**

1. Evaluation of character quality

A dot spreads excessively. The periphery of a  
 dot becomes a jag.

トの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生しないものを○とし、それ以外のレベルのものは×とした。画像品位の評価はインクのはじきが発生しないものを○とし、それ以外のものは×とした。

**【0082】**

**2. 耐水性の評価**

100%デューティの文字の上にスポイトで水を1滴たらして自然乾燥させ、目視にて評価した。画像の流れは生じないが文字太りを生じるものを△とした。特に、画像の流れが生じず、且つ文字太りも生じないものを○とした。それ以外のレベルのものは×とした。

**【0083】**

(実施例2) 実施例1における成分[M-1]に代えて下記の成分[M-2]を使用したことを除き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

**【0084】**

**【M-2の成分】**

下記で示すカチオンポリマーB  
3部(固形分として)

水溶性樹脂: カチオン化デ  
ンブ 6部

(商品名; CATO304、  
NATIONAL STARCH &  
CHEMICAL 製)

Moreover, it fades. What the so-called feathering does not occur is made into circle.

The thing of the level of other than that was taken as X.

As for the evaluation of an image quality, what does not generate the repellence of ink is made into circle.

The thing of other than that was taken as X.

**[0082]**

**2. Waterproof evaluation**

1 drop of water is dripped down by the syringe on the character of 100% duty. It is made to dry naturally.

Visual-observation evaluated.

That which produces character fatness although the flow of an image is not produced was made into DELTA.

Especially, that which does not generate the flow of an image or does not produce character fatness, either was made into circle.

The thing of the level of other than that was taken as X.

**[0083]**

(Example 2) It replaced the component [M-1] in Example 1 with the following component [M-2]. Others are made to be the same as that of Example 1 except an above. Recording paper is prepared. The record image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

**[0084]**

**[The component of M-2]**

Cation polymer B shown below  
Three parts (on a solid basis)

Water soluble resin: cationised starch  
Six parts

(Brand name; CATO304, made by NATIONAL STARCH & CHEMICAL)

Water

Balance

水  
 残部  
 カチオンポリマー B : N, N-ジエチルアミノエチルアクリルアミドを塩化ベンジルで四級化したアクリルアミドエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドとメチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶かし、窒素を吹き込みながら 70℃まで加熱し、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド 0.1% 水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物(固形分 16.5%、重量平均分子量: 130万、一般式(1)において、 $R = H$ ,  $R_1 = R_2 = C_2H_5$ ,  $R_3 = (CH_2)_2$ ,  $X = Cl$ )。

## 【0085】

(実施例3) 実施例1における成分[M-1]に代えて下記の成分[M-3]を使用したことを除き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0086】

## 【M-3の成分】

下記で示すカチオンポリマー C  
 3部(固形分として)

水溶性樹脂: カチオン化デンプン 6部

(商品名: CATO304、  
 NATIONAL STARCH &  
 CHEMICAL 製)

水  
 残部

Cation polymer B : The acrylamide ethyl dimethylbenzyl ammonium chloride which quaternized N,N-diethyl amino ethyl acrylamide by benzyl chloride and methylene bis acrylamide are dissolved to an ion exchange water.

While introducing nitrogen, it heats to 70 degree C.

2, 2'-azobis (2- amidinopropane) hydro chloride 0.1% aqueous solution are added. It is made to react for 2 hours at 85 degree C. the obtained compound (16.5% of solid contents, average molecular weight: 1,300,000, In a general formula (1),  $R=H$ ,  $R_1=R_2=C_2H_5$ ,  $R_3=(CH_2)_2$ ,  $X=Cl$ )

## 【0085】

(Example 3) It replaced the component [M-1] in Example 1 with the following component [M-3]. Others are made to be the same as that of Example 1 except an above. Recording paper was prepared and the record image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

## 【0086】

## 【The component of M-3】

Cation polymer C shown below  
 Three parts (on a solid basis)

Water soluble resin: cationised starch  
 Six parts

(Brand name: CATO304, made by NATIONAL STARCH & CHEMICAL)

Water

Balance

Cation polymer C

: Methacrylic oxyethyl dimethylbenzyl ammonium chloride aqueous solution,

カチオンポリマーC：単量体としてメタクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液とアクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液とメチレンビスアクリルアミド水溶液を用いた以外は実施例1と同じ条件で重合させて得た化合物（固形分16.9%、重量平均分子量：120万、一般式（1）と一般式（2）の共重合体、一般式（1）において、 $R=H$ 、 $R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_3$ 、 $X=Cl$ 、一般式（2）において、 $R=R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_2$ 、 $X=Cl$ ）。

## 【0087】

（実施例4）実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-4〕を使用したことを除き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

## 【0088】

## 【M-4の成分】

下記で示すカチオンポリマーD  
3部（固形分として）

水溶性樹脂：カチオン化デ  
ンブ 6部

（商品名；CATO304、  
NATIONAL STARCH &  
CHEMICAL 製）

水

残部

カチオンポリマーD：単量体と  
してメタアクリルアミドプロピ

acrylamide propyldimethyl benzylammonium chloride aqueous solution, and methylene bis acrylamide aqueous solution were used as a monomer. It is made to polymerise on the same conditions as Example 1 except an above. the obtained compound (16.9% of solid contents, average molecular weight: 1,200,000, the copolymer of the general formula (1) and general formula (2), In general formula (1),  $R=H$ ,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=Cl$ , In general formula (2),  $R=R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_2$ ,  $X=Cl$ ).

## 【0087】

(Example 4) It replaced the component [M-1] in Example 1 with the following component [M-4]. Others are made to be the same as that of Example 1 except an above. Recording paper was prepared and the record image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

## 【0088】

## 【The component of M-4】

Cation polymer D shown below  
Three parts (on a solid basis)

Water soluble resin: cationised starch  
Six parts

(Brand name; CATO304, made by NATIONAL  
STARCH & CHEMICAL)

Water

Balance

Cation polymer D: Meta acryl amidopropyl dimethylbenzyl ammonium chloride aqueous solution and methylene bis acrylamide aqueous solution were used as a monomer. It is made to polymerise on the same conditions as Example

ルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液とメチレンビスアクリルアミド水溶液を用いた以外は実施例 1 と同じ条件で重合させて得た化合物 (固形分 17.5%、重量平均分子量: 100 万、一般式 (1) において、 $R=R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=Cl$ )。

## 【0089】

(実施例 5) 実施例 1 における成分 [M-1] に代えて下記の成分 [M-5] を使用したことを除き、その他は実施例 1 と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

## 【0090】

## 【M-5 の成分】

下記で示すカチオンポリマー E 3 部 (固形分として)

水溶性樹脂: カチオン化デンプン 6 部

(商品名; CATO304、NATIONAL STARCH & CHEMICAL 製)

水

残部

カチオンポリマー E: アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウム硫酸塩とメチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶かし、窒素を吹き込みながら 70℃ まで加熱し、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) ヒドロ硫酸塩 0.1% 水溶液を加え、85℃ で 2 時間反応させて得た化合物 (固形分

1 except an above. The obtained compound (it is related with 17.5% of solid contents, average molecular weight: 1,000,000, In the general formula (1),  $R=R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=Cl$ ).

## 【0089】

(Example 5) It replaced with the component [M-1] in Example 1 with the following component [M-5]. Others are made to be the same as that of Example 1 except an above. Recording paper was prepared and the record image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

## 【0090】

## 【The component of M-5】

Cation polymer E shown below  
 Three parts (on a solid basis)

Water soluble resin: cationised starch  
 Six parts

(Brand name; CATO304, made by NATIONAL STARCH & CHEMICAL)

Water

Balance

Cation polymer E: An acrylamide propyldimethyl benzylammonium sulfate and methylene bis acrylamide are dissolved to an ion exchange water.

While introducing nitrogen, it heats to 70 degree C.

Aqueous solution 0.1% of 2, 2' - azobis (2-amidinopropane) hydro sulfate is added. It is made to react for 2 hours at 85 degree C. the obtained compound (17.5% of solid contents, and average molecular weight: 1,600,000, In a general formula (1),  $R=H$ ,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=SO_4$ )

17. 5%、重量平均分子量：  
160万、一般式(1)において、 $R=H$ ,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  
 $R_3=(CH_2)_3$ ,  $X=SO_4$ 。

**【0091】**

(実施例6) 坪量  $64\text{ g/m}^2$ 、厚さ  $120\text{ }\mu\text{m}$ 、ステキヒトサイズ度15秒の原紙(比容積は  $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ )を用いた以外は実施例1と同様にして、記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

**【0092】**

(比較例1) 実施例1において、原紙をそのまま記録紙として用いて記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

**【0093】**

(比較例2) 実施例1において、塗布液[M-1]からカチオンポリマーを除いた成分を使用したことを除いて実施例1と同様にして記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

**【0094】**

(比較例3) 実施例1における成分[M-1]に代えて下記の成分[M-6]を用いたことを除いて、実施例1と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

**【0095】****[0091]**

(Example 6) The base paper (the specific volume is  $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ ) which is  $64\text{ g/m}^2$  basic weight, thickness  $120\text{ micro-m}$ , Stockigt sizing degree 15 seconds was used. It is made to be the same as that of Example 1 except an above.

A recording paper is prepared.

The record image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

**[0092]**

(Comparative Example 1) In Example 1, the record image was evaluated as it was, using a base paper as a recording paper.

The result is shown in Table 1.

**[0093]**

(Comparative Example 2) In Example 1, the component except the cation polymer was used from the coating liquid [M-1]. It is made to be the same as that of Example 1 except an above. Recording paper was prepared.

It recorded like Example 1 and the record image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

**[0094]**

(Comparative Example 3) It replaced the component [M-1] in Example 1 with the following component [M-6]. Recording paper was prepared like Example 1 except the above.

It recorded like Example 1 and the record image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

**[0095]**

**【M-6の成分】**

下記で示すカチオンポリマーF  
3部（固形分として）

水溶性樹脂：カチオン化デ  
ンブ 6部

（商品名；CATO304、  
NATIONAL STARCH &  
CHEMICAL 製）

水

残部

カチオンポリマーF：メタクロ  
イルオキシエチルジメチルベン  
ジルアンモニウムクロライド6  
0%水溶液50.6gとアクリ  
ルアミド40%水溶液2.22  
gをイオン交換水140gに溶  
かし、窒素を吹き込みながら7  
0℃まで加熱し、2, 2'-アゾ  
ビス（2-アミノプロパン）ヒ  
ドロクロライド0.1%水溶液  
を加え、85℃で2時間反応さ  
せて得た化合物（固形分15.  
4%、重量平均分子量：15万）。

**【0096】**

（比較例4）実施例1における  
成分【M-1】に代えて下記の  
成分【M-7】を用いたことを  
除いて、実施例1と同様に記録  
紙を調製した。実施例1と同様  
にして記録を行い、記録画像の  
評価を行った。その結果を表1  
に示す。

**【0097】****【M-7の成分】**

カチオンポリマー  
3部（固形分として）

（商品名；ネオフィッ

**【The component of M-6】**

Cation polymer F shown below  
Three parts (on a solid basis)

Water soluble resin: cationised starch  
Six parts

(Brand name; CATO304, made by NATIONAL  
STARCH & CHEMICAL)

Water

Balance

Cation polymer F : 50.6g of methacroyl  
oxyethyl dimethylbenzyl ammonium chloride  
60% aqueous solution 2.22g of acrylamide 40%  
aqueous solution are dissolved to 140g of ion  
exchange water.

Introducing nitrogen, it heats to 70 degree C.

2, 2'-azobis (2- amidinopropane) hydro  
chloride 0.1% aqueous solution are added. It is  
made to react for 2 hours at 85 degree C. The  
obtained compound (15.4% of solid contents,  
average molecular weight : 150,000).

**【0096】**

(Comparative Example 4) It replaced the  
component 【M-1】 in Example 1 with the  
following component 【M-7】. Recording paper  
was prepared like Example 1 except the above.

It recorded like Example 1 and the record  
image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

**【0097】****【The component of M-7】**

Cation polymer

Three parts (on a solid basis)

(Brand name; neo fix RP-70, made by Nicca  
Chemical)

クス RP-70、日華化学製)  
 水溶性樹脂：カチオン化デ  
 ンブ 6 部  
 (商品名；CATO304、  
 NATIONAL STARCH &  
 CHEMICAL 製)

水

残部

(比較例 5) 実施例 1 における  
 成分 [M-1] に代えて下記の  
 成分 [M-8] を用いたことを  
 除いて、実施例 1 と同様に記録  
 紙を調製した。実施例 1 と同様  
 にして記録を行い、記録画像の  
 評価を行った。その結果を表 1  
 に示す。

**[0098]**

**[M-8 の成分]**

カチオンポリマー  
 3 部 (固形分として)  
 (商品名；PAA-HCl-  
 3L、日東紡績製)

水溶性樹脂：カチオン化デ  
 ンブ 6 部

(商品名；CATO304、  
 NATIONAL STARCH &  
 CHEMICAL 製)

水

残部

(比較例 6) 実施例 1 における  
 成分 [M-1] に代えて下記の  
 成分 [M-9] を用いたことを  
 除いて、実施例 1 と同様に記録  
 紙を調製した。実施例 1 と同様  
 にして記録を行い、記録画像の  
 評価を行った。その結果を表 1  
 に示す。

**[0099]**

Water soluble resin: cationised starch  
 Six parts  
 (Brand name;CATO304, made by NATIONAL  
 STARCH & CHEMICAL)

Water  
 Balance

(Comparative Example 5) It replaced the  
 component [M-1] in Example 1 with the  
 following component [M-8]. Recording paper  
 was prepared like Example 1 except the above.

It recorded like Example 1 and the record  
 image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

**[0098]**

**[The component of M-8]**

Cation polymer  
 Three parts (on a solid basis)  
 (Brand name;PAA-HCl-3L, made in Nitto  
 Boseki) water soluble resin: cationised starch  
 Six parts

(Brand name;CATO304, made by NATIONAL  
 STARCH & CHEMICAL)

Water  
 Balance

(Comparative Example 6) It replaced the  
 component [M-1] in Example 1 with the  
 following component [M-9]. Recording paper  
 was prepared like Example 1 except the above.

It recorded like Example 1 and the record  
 image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

**[0099]**



## 【M-9の成分】

カチオンポリマー  
3部（固形分として）

（商品名；PAS-880、  
日東紡績製）

水溶性樹脂：カチオン化デ  
ンブ 6部

（商品名；CATO304、  
NATIONAL STARCH &  
CHEMICAL 製）

水  
残部

（比較例7）原料パルプとして  
LBKP90部とNBKP10部を  
混合し、叩解した後、カオリン  
（土屋カオリン製）10部、ア  
ルケニル無水コハク酸0.2部、  
カチオン化でんぷん0.5部を  
配合して、常法により坪量10  
0g/m<sup>2</sup>、厚さ100μm、ス  
テキヒトサイズ度15秒の原紙  
を抄造した。この原紙の比容積  
は1.0cm<sup>3</sup>/gであった。

## 【0100】

この原紙を用いたことを除いて  
実施例1と同様に記録紙を調製  
した。実施例1と同様にして記  
録を行い、記録画像の評価を行  
った。その結果を表1に示す。

## 【0101】

（比較例8）坪量64g/m<sup>2</sup>、  
厚さ140μm、ステキヒトサ  
イズ度15秒の原紙（比容積は  
2.2cm<sup>3</sup>/g）を用いたこと  
を除いて実施例1と同様に記録  
紙を調製した。実施例1と同様  
にして記録を行い、記録画像の  
評価を行った。その結果を表1

## 【The component of M-9】

Cation polymer

Three parts (on a solid basis)

(Brand name; PAS-880, made by Nitto Boseki)  
water soluble resin: cationised starch

Six parts

(Brand name; CATO304, made by NATIONAL  
STARCH & CHEMICAL J)

Water

Balance

(Comparative Example 7) LBKP90 part and  
NBKP10 part are mixed as a raw material pulp.  
After carrying out beating, kaolin (made by soil  
store kaolin) 10 part, alkenyl succinic anhydride  
0.2 part, and starch 0.5 cationised part are  
compounded.

The base paper of 100 g /m<sup>2</sup> basic weight,  
thickness 100 micro-m, Stockigt sizing degree  
15 seconds was made by the conventional  
method.

The specific volume of this base paper was  
1.0 cm<sup>3</sup>/g.

## 【0100】

This base paper was used. Recording paper  
was prepared like Example 1 except the above.

It recorded like Example 1 and the record  
image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

## 【0101】

(Comparative Example 8) The base paper (the  
specific volume is 2.2 cm<sup>3</sup>/g) of 64 g /m<sup>2</sup> basic  
weight, thickness 140 micro-m, Stockigt sizing  
degree 15 seconds was used. Recording paper  
was prepared like Example 1 except the above.

It recorded like Example 1 and the record  
image was evaluated.

The result is shown in Table 1.

に示す。

【0102】

[0102]

【表1】

[Table 1]

表1 実施例1～6及び比較例1～8の評価結果

評価項目	文字品位	インクはじき	耐水性	比容積 (cm <sup>3</sup> /g)	その他
実施例1	○	○	○	1.4	
実施例2	○	○	○	1.4	
実施例3	○	○	○	1.4	
実施例4	○	○	○	1.4	
実施例5	○	○	○	1.4	
実施例6	○	○	○	2.0	
比較例1	×	○	×	1.4	
比較例2	○	○	×	1.4	
比較例3	○	○	△	1.4	
比較例4	○	○	△	1.4	黒インクの茶変
比較例5	○	×	×	1.4	黒インクの茶変
比較例6	○	○	△	1.4	
比較例7	○	×	×	1.0	
比較例8	×	○	○	2.0	

Table 1 The evaluation of Example 1-6 and Comparative 1-8

Row (left to right): Evaluation point, Character quality, Ink repellence, Water resistance, Specific volume, Other

Column (top to bottom): Example 1-6, Comparative Example 1-8

Comparative Example 4 and 5: Black ink turned brown

【0103】

表1から明らかなように、実施例1～6により、文字品位、耐

[0103]

Table 1 shows that the image with favourable a character quality and water resistance was obtained by Example 1-6. On the other hand, at

水性ともに良好な画像が得られたのに対し、比較例 1 及び 2 では、カチオンポリマーを含まないので全く耐水性がない。しかし、比較例 7 では実施例 1 と同じ成分を塗布していても比容積が小さく密度の高い原紙を用いたためインクをはじいてしまい耐水性も劇的に低下している。また、比較例 3 では一般式 2) 示されるの構造を骨格とする疎水性が弱いカチオンポリマーを用いたところ耐水性が劣っていた。市販のカチオンポリマーを用いた比較例 4 ~ 6 ではいずれも耐水性に劣っており、更に比較例 4 及び 5 では黒インクの茶変色やインクはじきが起り、かなり悪い画像しか得られない。比較例 8 は原紙の影響で文字品位が悪くなっている。

【0104】

## 【発明の効果】

以上説明したように、カラーインクジェット記録を行なう場合に、本発明を実施した記録紙を使用することで、耐水性を満した画像を得ることが可能となった。また、本発明の記録紙は、従来技術のような特殊なコーティングを施していないため、粉落ちの心配がなく、風合いは普通紙と変わらず、鉛筆筆記性が良好である。さらに、インクジェット用紙としてだけでなく、電子写真用記録用のトナー転写紙としても使用可能である。

【図面の簡単な説明】

Comparative Example 1 and 2, since a cation polymer is not included, there is completely no water resistance.

However, in Comparative Example 7, even when it has applied the same component as Example 1, the specific volume is small. Since the base paper with a high density was used, ink is repelled. Water resistance is also reducing dramatically.

Moreover, in Comparative Example 3, it used low hydrophobic cation polymer using as a skelton the structure shown by general formula (2). Thus water resistance was deteriorating.

In Comparative Example 4-6 using the commercially available cation polymer, each is inferior in water resistance.

Furthermore in Comparative Example 4 and 5, a brown variation of black ink and an ink repellence happen.

Only a quite bad image is obtained.

As for Comparative Example 8, the character quality is bad under the influence of a base paper.

[0104]

## [EFFECT OF THE INVENTION]

As explained above, when performing a colour inkjet record, recording paper which implemented this invention is used. The image with which it was water resistance satisfied can be obtained thereby.

Moreover, since recording paper of this invention has not given special coating like a PRIOR ART, it does not have the worries about powder omission. A feel is not different from a regular paper. Pencil markability is favourable.

Furthermore, it is useable not only as an inkjet paper but also as a toner transfer paper for the record for electrophotographies.

[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

【図 1】

本発明方法で使用するインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図。

[FIGURE 1]

The longitudinal cross-sectional view of the head part of the ink jet recording apparatus used by the method of this invention.

【図 2】

本発明方法で使用するインクジェット記録装置のヘッド部の横断面図。

[FIGURE 2]

The cross-sectional view of the head part of the ink jet recording apparatus used by the method of this invention.

【図 3】

図 1 及び図 2 に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図。

[FIGURE 3]

The appearance perspective diagram of the head which multi-ized the head shown in Figure 1 and 2.

【図 4】

インクジェット記録装置の一例を示す斜視図。

[FIGURE 4]

The perspective diagram showing an example of an ink jet recording apparatus.

## 【符号の説明】

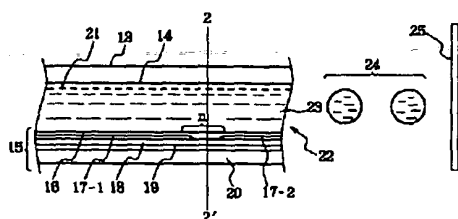
- 6 1 ワイピング部材
- 6 2 キャップ
- 6 3 インク吸収体
- 6 4 吐出回復部
- 6 5 記録ヘッド
- 6 6 キャリッジ

## [EXPLANATION OF DRAWING]

- 61 Wiping member
- 62 Cap
- 63 Ink absorber
- 64 Discharge recovery part
- 65 Recording head
- 66 Carriage

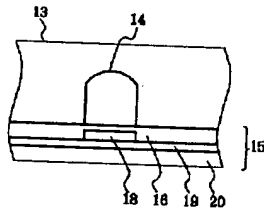
【図 1】

[FIGURE 1]



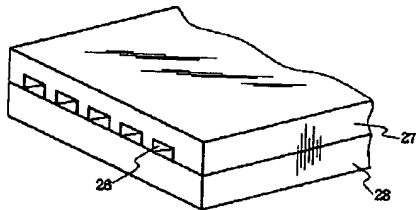
【図 2】

[FIGURE 2]



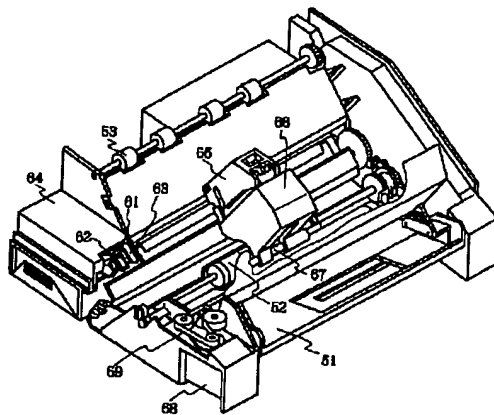
【図 3】

[FIGURE 3]



【図 4】

[FIGURE 4]





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-119425

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

D 2 1 H 19/20

D 2 1 H 1/34

E

17/55

3/58

17/63

3/68

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平8-283811

(22) 出願日

平成8年(1996)10月25日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 小俣 宏志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 坂本 守

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 修一

(54) 【発明の名称】 記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 表面に特殊なコーティングの施していない普通紙であって、良好なインク定着性を有しながら文字品位も良好であり、記録画像の耐水性を改善した記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲にある原紙に、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有させた記録紙であり、アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを上記の記録紙に付与して画像を形成するインクジェット記録方法である。

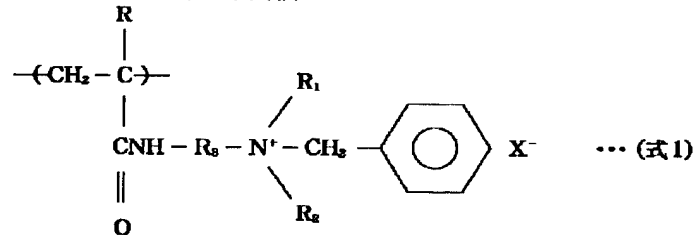
89/982770





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲にある原紙に、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級ア\*



(式中、Rは水素原子またはメチル基、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子あるいは炭素原子数1～18の脂肪族アルキル基を表し(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一であっても異なっても良い)、R<sub>3</sub>は炭素原子数1～4のアルキレン基もしくはCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>を示す。X<sup>-</sup>はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数1～18のアルキル硫酸イオン、炭素原子数1～18のアルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

【請求項2】 前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を原紙の表面に塗布してなる請求項1に記載の記録紙。

【請求項3】 前記水溶性樹脂がデンプンである請求項1もしくは2に記載の記録紙。

【請求項4】 前記デンプンがカチオン化デンプンである請求項3に記載の記録紙。

【請求項5】 前記カチオンポリマーの重量平均分子量が20万から200万の範囲にある請求項1乃至4に記載の記録紙。

【請求項6】 前記カチオンポリマーと前記水溶性樹脂を含み、B型回転粘度計で測定した6rpmにおける粘度が、1000から4000cpの範囲にある塗工液を原紙に塗布した請求項2に記載の記録紙。

【請求項7】 アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを請求項1乃至6に記載の記録紙に付与することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】 前記インクが更に、アニオン性を有する化合物を含む請求項7に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 前記インクがイエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの4色からなる請求項7もしくは8に記載のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特殊なコーティングの施していない、いわゆる普通紙に関し、とりわけインクジェット記録方式による印字において、印字品位と印字画像の耐水性に優れた記録紙とそれを使用したインクジェット記録方法に関する。

## 【0002】

\*ンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有せしめたことを特徴とする記録紙。

## 【外1】

※【従来の技術】インクジェット記録方式は、記録の高速化、カラー化、高密度化が容易なことから注目されており、インクジェット記録方式を用いた記録装置も普及している。こうしたインクジェット記録方式には、例えば特開昭59-35977号公報や特開平1-135682号公報に開示されるような、専用コート紙が用いられてきた。専用コート紙の問題点は以下の3点である。

- 20 1. 普通紙のような風合いに欠ける。
2. 鉛筆筆記性が悪い。
3. コート層の剥落の可能性がある。

【0003】さらに、モノクロ記録やビジネスカラー記録の分野では専用紙を用いるのではなく、オフィスで容易に入手できる、低価格で汎用性のある普通紙に記録できることが求められている。

【0004】しかしながら、現在オフィスに普及している電子写真方式を用いた複写機等のトナー転写紙(PPC用紙)であって、十分なインクジェット記録適性を十分に満足するものは、いまだ見出されていない。インクジェット記録方式におけるPPC用紙を用いた問題点は、以下の2点である。すなわち、

1. インクが紙層内に吸収される際に、紙の繊維に沿って滲むため、ドットが過大に滲んだり、ドットの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られにくい。
2. 水溶性の記録剤を用いるために記録画像の耐水性が不十分である。

【0005】安価に文字品位を良好にする手段として、一般的にデンプンが用いられているが記録画像の耐水性が得られない。

【0006】記録画像の耐水性を高める手段として、特開昭56-99693号公報には、ハロゲン化第四級アンモニウム塩等を含有させたインクジェット記録用紙が開示されている。しかし、このような耐水化剤は少量では耐水性の効果が低いという欠点がある。また、少量の使用で耐水性を良好にする手段として、特開昭61-58788号公報には、ポリアリルアミン塩を含有させた記録紙が開示されている。しかし、特殊なコート層を設けず、ポリアリルアミン塩のみを含む記録紙は、画像濃

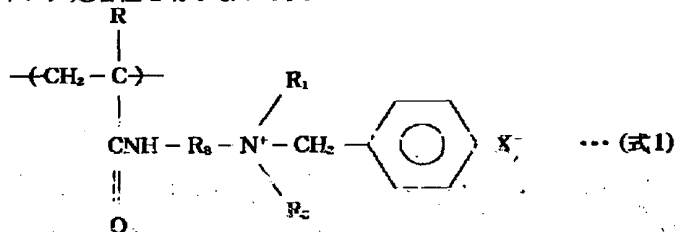


度が低いという問題がある。

【0007】さらに特開平8-108618号公報には、ベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩あるいはベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を含有させた記録紙が開示されている。ベンジル基により疎水性を持たせ水分子を染料に近づけさせないことで耐水性を向上させているため、デンアン等の水溶性樹脂の表面サイズ剤と共に繊維状物質及び填料よりなるシート材の表面に塗布した場合その疎水性のためにインクをはじいてしまうという問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記に鑑みて下記2点の課題を解決するためになされたものである。すなわち表面に特殊なコーティングの施していない普通紙であって、(1)良好なインク定着性を有しながら文\*



(式中、Rは水素原子またはメチル基、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子あるいは炭素原子数1~18の脂肪族アルキル基を表し(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一であっても異なっても良い)、R<sub>3</sub>は炭素原子数1~4のアルキレン基もしくはCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>を示す。X<sup>-</sup>はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキル硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

【0012】また、アニオン性基を有する水溶性染料を少なくとも含有するインクを上記の記録紙に付与して画像を形成するインクジェット記録方法である。

【0013】以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明では、一般式(1)で表される、第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーと水溶性樹脂を記録紙に含有させることにより、付与されたインクが記録紙上あるいは記録紙に浸透した所でこれらの物質と混合する結果、インクに含まれる色材が記録紙中の水溶性樹脂により吸着されながら記録紙中のカチオンポリマーとイオンの相互作用により会合を起こすため、瞬間的に溶液相から分離を起こす。

【0015】このとき、カチオンポリマーが水溶性樹脂中に固定されているため、上述した染料とカチオンポリマーの会合体も記録紙中の水溶性樹脂中に固定されて、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなり、その結果として固液分離した液体部分のみが記録紙中にしみこむことになり、印字品位と定着性の両立が達成される。ま※50

\*字品位も良好であり、(2)記録画像の耐水性を改善した、記録紙及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明により達成される。

【0010】すなわち本発明は、繊維状物質及び填料を主体としてなり、比容積が1.2cm<sup>3</sup>/g以上2.0cm<sup>3</sup>/g以下の範囲にある原紙に、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーと水溶性樹脂を含有せしめたことを特徴とする記録紙である。

【0011】

【外2】

※た、上記凝集体は本質的に水不溶性であるから、形成された画像の耐水性はより改善されたものとなる。

【0016】本発明で使用する第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーが優れた記録画像の耐水性を発揮する理由は、染料と反応するカチオン基が高密度に存在し、一旦カチオンポリマーと染料とが結合してコンプレックスを形成すると、そこに水分子が近づきにくい疎水性を与えるベンジル基が存在するためであり、ポリマーの分子量効果によって、ポリマーが染料を強固に捕捉し再溶解させないことによると考えられている。

【0017】しかしながら、カチオンポリマーが疎水性であればあるほど印字品位が良好であるわけではなく、カチオンポリマーの疎水性が高すぎるとインクをはじいてしまうので、文字品位が低下するばかりでなく、インクに含まれている色材が記録表面のカチオン基としか反応できず、記録紙中のカチオン基と反応できないために耐水性は逆に低下する。また、疎水性が低い場合も前述の耐水化メカニズムに従って耐水性は当然低下してしまう。

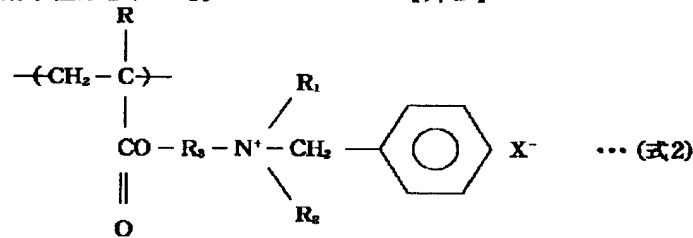
【0018】このため、構造的に近い第四級アンモニウム塩型カチオンポリマーであってもその特性は大きく異なる。たとえば特開平8-108618号公報の実施例1で使用されているベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩(下記一般式2)において、R=R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、X=C1)を骨格とする重合物とデンアン等の水溶性樹脂を坪量100g/m<sup>2</sup>、厚さ100μm、ステキヒトサイズ



度が5秒の原紙の表面に塗布した場合は、特にインクをはじくことはなかったが、耐水性は悪かった。

\*【0019】

\*【外3】



【0020】また特開平8-108618号公報の実施例3で使用されているベンジル基を有する(メタ)アクリルアミノアルキル第四級アンモニウム塩(一般式(1)において、R=H、R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、X=Cl)を骨格とする重合体と水溶性樹脂を坪量100g/m<sup>2</sup>、厚さ100μm、ステキヒトサイズ度が5秒の原紙の表面に塗布した場合は、インクをはじいてしまい、さらに耐水性も悪かった。

【0021】そこで本発明では、疎水性の高いカチオンポリマーであっても、インクをはじかず、優れた文字品位、画像品位、記録画像の耐水性を実現するためには、前記カチオンポリマーと前記水溶性樹脂が塗布される原紙の特性とりわけその比容積が重要であり、その値が1.2cm<sup>3</sup>/g以上2.0cm<sup>3</sup>/g以下の範囲にある原紙を用いることが好ましいことを見出した。ここでいう比容積とは、紙の一定質量に対する容積であり、密度の逆数である。紙の比容積の値は、JIS-P-8118(紙及び板紙の厚さと密度の試験方法)に従って求められる。

【0022】原紙の比容積が1.2cm<sup>3</sup>/g未満の高密度な構造では、前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を塗布した場合、いずれの成分も原紙表面に局在化するた※

10※めに水溶性樹脂の表面サイズ効果もよく効くが、カチオンポリマーの疎水性もかなり効いてしまうのでインクをはじいてしまう。

【0023】一方原紙の比容積が2.0cm<sup>3</sup>/gを超える低密度な構造では、前記カチオンポリマーと水溶性樹脂が共に原紙内部に深く入り込むため表面サイズ効果が十分発揮できず、インクをはじくことはないが、フェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られず文字品位及び画像品位が共に低下してしまう。

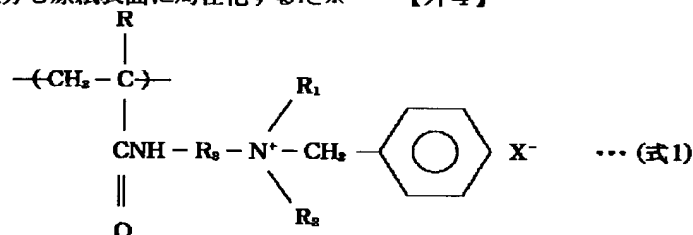
【0024】上記本発明でいう範囲の比容積を有する原紙に前記カチオンポリマーと水溶性樹脂を塗布した場合であれば、文字品位、画像品位、記録の耐水性が共に優れた記録紙を得ることができる。

【0025】つぎに本発明の好ましい実施態様について述べ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0026】本発明の記録紙に含有される第1の成分であるカチオンポリマーは、下記一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合体を有効成分とするカチオンポリマーである。

【0027】

【外4】



(式中、Rは水素原子またはメチル基、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子あるいは炭素原子数1~18の脂肪族アルキル基を表し(R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一であっても異なっても良い)、R<sub>3</sub>は炭素原子数1~4のアルキレン基もしくはCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>を示す。X<sup>-</sup>はハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキル硫酸イオン、炭素原子数1~18のアルキルあるいはアリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。)

【0028】このカチオンポリマーの耐水性の機能を左右する疎水性の程度は、カチオンポリマーの分子量によっても変化する。分子量が低いと疎水性が低くなり、水分子が染料に容易に近づくため耐水性が低下しやす

★い。分子量があまり高いと疎水性も高くなり原紙の特性ではカバーしきれない範囲となるとインクをはじき耐水性も低下する場合がある。これらを考慮すると、カチオンポリマーの好ましい重量平均分子量(Mw)としては、20万から200万の範囲であり、100万から200万の範囲がより好ましい。

【0029】疎水性の程度は、同様にカチオンポリマーの構造によっても変化する。そのため、上記一般式(2)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリル酸アルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合体を有効成分とするカチオンポリマーより、一般式(1)で示される、ベンジル基を有する(メタ)アクリルアミ



ドアルキル第四級アンモニウム塩を骨格とする重合物を有効成分とするカチオンポリマーの方が耐水化能力に優れていると考えられる。

【0030】また、染料とカチオンポリマーのカチオン基との反応のしやすさの点で一般式(1)の式中、カチオン基につながっている $R_1$ 及び $R_2$ は水素原子あるいは炭素原子数1~18の脂肪族アルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~3の脂肪族アルキル基であることがより好ましい。

【0031】記録紙中に含有されるカチオンポリマーの量としては、 $0.05 \sim 7 \text{ g/m}^2$ が好適な範囲である。かかる量が $0.05 \text{ g/m}^2$ より少ない場合は効果がなく、 $7 \text{ g/m}^2$ より多いと耐光性が悪くなる傾向にある。より好ましい範囲は $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。かかる量は、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。

【0032】本発明の記録紙に含まれる第2の成分である水溶性樹脂としては、ノニオン性の水溶性高分子であるデンブアン；ポリアクリルアミド；ポリビニルピロリドン；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性セルロース；ポリビニルメチルエーテル；ポリビニルアセタール；ポリビニルアルコール等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】上記水溶性樹脂はカチオン性高分子物質であることがより好ましい。これらのカチオン性高分子物質は、例えばポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キトサン酢酸塩等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。また塩酸塩型、酢酸塩型に限定されるわけではない。

【0034】同様に、上記ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化したものでも良い。具体的には、カチオン化デンブアン、ビニルピロリドンとアミノアルキルアクリレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることができるが、もちろんこれらの化合物に限定されない。

【0035】上記の例示化合物のうち、デンブアン、とりわけカチオン化デンブアンがコスト及び性能のうえで好ましい。

【0036】もし水溶性樹脂がアニオン性の場合、本発明で使用するカチオンポリマーのカチオン基とイオンの相互作用により会合を起こしてしまい、破片状の不溶性物質を作り、塗布ムラを起こすばかりでなく染料と反応するカチオン基の量を著しく低下させてしまうことがある。

【0037】本発明では、これら2種の物質を溶媒、とりわけ水に溶解または分散した塗工液を原紙に塗布して記録紙を調製するのであるが、付与されるインクのはじ

きを防ぐために原紙の比容積を $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下にしてあるので、もし塗工液の粘度が低いと塗膜が繊維をきれいにカバーできずにインクが紙層内に吸収される際に、紙の繊維に沿って滲むため、ドットが過大ににじんだり、ドットの周辺がギザギザになったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し、鮮明な文字、画像が得られない場合がある。また、塗工液の粘度が高いとインクが紙層内に吸収されないためインクが表面で凝集してしまいムラになる、いわゆるビーディングが起きて良好な画像が得られない場合がある。インクが吸収されないカチオンポリマーとの反応が表面だけで起こるので耐水性も低下する。

【0038】そこで良好な画像を得るための好ましい塗工液の粘度は、B型回転粘度計で測定した回転数 $6 \text{ rpm}$ において $1000$ から $4000 \text{ cP}$ の範囲であり、 $2000$ から $4000 \text{ cP}$ がより好ましい。この粘度範囲を容易に実現するうえでも水溶性樹脂としてはカチオン化デンブアンを用いることが好ましい。

【0039】塗工液に含まれるその他の成分としては、前記のカチオン性物質以外の界面活性剤や表面サイズ剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤が挙げられる。界面活性剤を加えることによって、インクによっては、画像濃度が高くなりビーディングが改善される。

【0040】用いる界面活性剤としては、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるわけではない。これらの中で、アセチレンアルコール、アセチレングリコール及びそのエチレンオキシド付加物は、特に効果がある。

【0041】表面サイズ剤としては、SBR（スチレンブタジエンラバー）ラテックス、アクリルエマルジョン、スチレン/アクリル酸共重合体等の親水性部分と疎水性部分を分子内に有する樹脂、シリコンオイル、パラフィン、ワックス、フッ素化合物等、撥水性を有する物質などが挙げられる。

【0042】本発明に用いられる原紙は、LBKP、NBKP等に代表される化学パルプ及び填料を主体とし、その他、サイズ剤や抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙される。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これ





らを主体とするものであってもよい。

【0043】サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロヒドリン、アクリルアミド等が挙げられる。又、填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、二酸化チタン等が挙げられる。

【0044】原紙の比容積を $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下に調整する方法としては、たとえば、原料パルプとしての短繊維パルプの比率を増加させ、プレスを強くしたり、逆に長繊維パルプの比率を増加させ、プレスを弱くする等の方法が挙げられる。

【0045】上記の材料を用いて調製した本発明の記録紙は、水抽出pHが6以上、より好ましくは7以上のものとして調整される。水抽出pHとは、JIS-P-8133に規定された試験片約 $1.0\text{ g}$ を、蒸留水 $70\text{ ml}$ に浸した際の抽出液のpHをJIS-Z-8802に従って測定したものである。

【0046】pHが前記の範囲に満たない場合には、紙自体の長期にわたる保存性の面で問題となってくるほか、紙面上で染料が十分な発色性を示さない場合がある。このようにして調製される記録紙のステキヒト・サイズ度は、低すぎると付着したインク滴が滲み過ぎ、鮮明な画像や文字が形成されにくくなり、また高すぎるとインクがいつまでもたっても紙層中に吸収されないため、付着したインクの定着性、乾燥性が悪くなる傾向にある。このためステキヒト・サイズ度が $0\sim 40$ 秒の範囲内であることが好ましい。

【0047】本発明の記録紙は、従来の中性のPPC用紙と比べても、記録特性以外の表面形状や物理特性について大きな変更を伴わないため、電子写真記録用のトナー転写紙及びインクジェット記録用紙の双方に適用可能である。

【0048】つぎに、本発明で使用するインクについて説明する。

【0049】本発明で使用するインクは、上述したアニオン性基を含有する水溶性染料と水、水溶性有機溶剤を含み、必要に応じてその他の成分、例えば粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を含ませることができる。

【0050】本発明で使用するアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス(COLOR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料、食用染料であれば特に限定されない。また、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えばスルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然含まれる。

【0051】インクに使用される水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラ

ン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類；その他、グリセリン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。

【0052】上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、インク全重量に対して $1\sim 50$ 重量%、さらに好ましくは $2\sim 30$ 重量%が好適な範囲である。

【0053】インク中には、この他に必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもがまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である。

【0054】また、インクの好適な物性値は $25^\circ\text{C}$ 付近で、pHが $3\sim 12$ の範囲、表面張力が $10\sim 60\text{ dy n/cm}$ の範囲、粘度が $1\sim 30\text{ cps}$ の範囲である。

【0055】さらに本発明の効果を一層引き出すために、上記の成分に加えて、インク中に、アニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の高分子物質を添加してもよい。あるいは、前記両性界面活性剤をその等電点以上のpHに調整して使用しても良い。

【0056】アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等、一般的なものを使用できる。また、アニオン性高分子物質の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、あるいは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることができるが、もちろんこれらに限定されない。

【0057】次に、インクジェット記録方式について説明する。

【0058】インクジェット記録方法は、インクの小滴を種々の駆動原理を利用して、オリフィスより吐出して記録を行なわせる従来公知のインクジェット記録方式のいずれのものにも、適用可能である。その代表例として、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式をあげることができる。

【0059】本発明のインクジェット記録方法に好適な



一例のインジェット記録装置を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。

【0060】図1において、ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等を、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20よりなっている。

【0061】インク21は吐出オリフィス（微細孔）22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0062】今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、記録シート25に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外觀図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して製作されている。

【0063】尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断図である。

【0064】図4に、かかるヘッドを、組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドにより記録領域に隣接した一に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

【0065】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合

し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0066】51は記録媒体を挿入する為の給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙される。

【0067】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の突出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0068】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0069】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為の記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0070】カラー化する場合には、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローのインクがそれぞれ入っている記録ヘッドをキャリッジ66上に並列に4色並べる。また、記録ヘッドを並列に並べずに、1個の記録ヘッドを縦列に4つに分割してもよい。さらに、インクは4色でなく、シアン、マゼンタ、イエローの3色でもよい。

【0071】

【実施例】以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。文中、部とあるのは重量基準である。

【0072】（実施例1）原料パルプとしてLBKP90部とNBKP10部を混合し、叩解した後、炭酸カルシウム20部、アルケニル無水コハク酸0.2部、カチオン化デンプン0.5部を配合して、常法により坪量64g/m<sup>2</sup>、厚さ90μm、ステキトサイズ度15秒の原紙を抄造した。この原紙の比容積は1.4cm<sup>3</sup>/gであった。

【0073】次に、下記の成分〔M-1〕を混合溶解した後、前記原紙にバーコーターで1.5g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、100℃のオープンで3分間乾燥させた。

【0074】



13

14

## 〔M-1の成分〕

下記で示すカチオンポリマーA

3部(固形分として)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン

6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

残部

カチオンポリマーA: N, N-ジメチルアミノプロピル  
 アクリルアミドを塩化ベンジルで四級化したアクリルア  
 ミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド  
 とメチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶か  
 し、窒素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2, 2  
 ‘-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド  
 0.1%水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た  
 化合物(固形分15.5%、重量平均分子量:150  
 万、一般式(1)において、R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C  
 H<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, X=Cl)。

【0075】つぎに下記の成分を混合し、さらにボアサ  
 イズが0.22μmのメンブレンフィルター(商品名;  
 フロロボアフィルター、住友電工製)にて加圧濾過して  
 イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインク1-Y,  
 1-M, 1-C, 1-Kを得た。

【0076】1-Y:

I. ダイレクトイエロー86

2部

チオジグリコール

10部

アセチレノールEH

0.05部

水

残部

【0077】1-M:染料をC. I. アシッドレッド2  
 89; 2.5部に代えた以外は1-Yと同じ組成。

【0078】1-C:染料をC. I. アシッドブルー  
 9; 2.5部に代えた以外は1-Yと同じ組成。

【0079】1-K:染料をC. I. フードブラック \*30

## 〔M-2の成分〕

下記で示すカチオンポリマーB

3部(固形分として)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン

6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

残部

カチオンポリマーB: N, N-ジエチルアミノエチルア  
 クリルアミドを塩化ベンジルで四級化したアクリルアミ  
 ドエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドとメ  
 チレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶かし、窒  
 素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2, 2 ‘-アゾ  
 ビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド0.1  
 %水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物  
 (固形分16.5%、重量平均分子量:130万、一般※

## 〔M-3の成分〕

下記で示すカチオンポリマーC

3部(固形分として)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン

6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

残部

カチオンポリマーC: 単量体としてメタクリルオキシエ  
 チルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液と★

\*2; 3部に代えた以外は1-Yと同じ組成。

【0080】次に、上記で得られた記録紙及びインクを  
 用いて、1mmあたり14本の割合で記録ノズルを有す  
 る、熱の作用によりインク滴を吐出させるインクジェッ  
 ト方式(バブルジェット方式)の記録ヘッドを搭載した  
 記録装置によりカラー画像を形成し、下記の基準に基づ  
 いて記録画像を評価した。その結果を表1に示す。

【0081】1. 文字品位の評価

ドットが過大に滲んだり、ドットの周辺がギザギザにな  
 ったり、ボケたりする、いわゆるフェザリングが発生し  
 ないものを○とし、それ以外のレベルのものは×とし  
 た。画像品位の評価はインクのはじきが発生しないもの  
 を○とし、それ以外のものは×とした。

【0082】2. 耐水性の評価

20 100%デューティの文字の上にスポイトで水を1滴た  
 らして自然乾燥させ、目視にて評価した。画像の流れは  
 生じないが文字太りも生じるものを△とした。特に、画  
 像の流れが生じず、且つ文字太りも生じないものを○と  
 した。それ以外のレベルのものは×とした。

【0083】(実施例2) 実施例1における成分〔M-  
 1〕に代えて下記の成分〔M-2〕を使用したことを除  
 き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記  
 録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0084】

※式(1)において、R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>3</sub>=  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, X=Cl)。

【0085】(実施例3) 実施例1における成分〔M-  
 1〕に代えて下記の成分〔M-3〕を使用したことを除  
 き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記  
 録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0086】

★アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウム  
 クロライド水溶液とメチレンビスアクリルアミド水溶液



15

を用いた以外は実施例1と同じ条件で重合させて得た化合物(固形分16.9%、重量平均分子量:120万、一般式(1)と一般式(2)の共重合体、一般式(1)において、 $R=H$ 、 $R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_3$ 、 $X=Cl$ 、一般式(2)において、 $R=R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_2$ 、 $X=Cl$ )。 \*

〔M-4の成分〕

下記で示すカチオンポリマーD  
水溶性樹脂:カチオン化デンプン

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーD:単量体としてメタアクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド水溶液とメチレンビスアクリルアミド水溶液を用いた以外は実施例1と同じ条件で重合させて得た化合物(固形分17.5%、重量平均分子量:100万、一般式(1)において、 $R=R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_3$ 、 $X=$ ※

〔M-5の成分〕

下記で示すカチオンポリマーE  
水溶性樹脂:カチオン化デンプン

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーE:アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウム硫酸塩とメチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に溶かし、窒素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロ硫酸塩0.1%水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物(固形分17.5%、重量平均分子量:160万、一般式(1)において、 $R=H$ 、 $R_1=R_2=CH_3$ 、 $R_3=(CH_2)_3$ 、 $X=SO_4$ )。

【0091】(実施例6)坪量64g/m<sup>2</sup>、厚さ120μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙(比容積は2.0cm<sup>3</sup>/g)を用いた以外は実施例1と同様にし、記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0092】(比較例1)実施例1において、原紙をそ★

〔M-6の成分〕

下記で示すカチオンポリマーF  
水溶性樹脂:カチオン化デンプン

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

カチオンポリマーF:メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド60%水溶液50.6gとアクリルアミド40%水溶液2.22gをイオン交換水140gに溶かし、窒素を吹き込みながら70℃まで加熱し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド0.1%水溶液を加え、85℃で2時間反応させて得た化合物(固形分15.4%、重量☆

〔M-7の成分〕

カチオンポリマー

16

\*【0087】(実施例4)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-4〕を使用したことを除き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0088】

3部(固形分として)

6部

残部

※C1)。

【0089】(実施例5)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-5〕を使用したことを除き、その他は実施例1と同様にして記録紙を調製し、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0090】

3部(固形分として)

6部

残部

★のまゝ記録紙として用いて記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0093】(比較例2)実施例1において、塗布液〔H-1〕からカチオンポリマーを除いた成分を使用したことを除いて実施例1と同様にして記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

30 【0094】(比較例3)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-6〕を用いたことを除いて、実施例1と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0095】

3部(固形分として)

6部

残部

☆平均分子量:15万)。

【0096】(比較例4)実施例1における成分〔M-1〕に代えて下記の成分〔M-7〕を用いたことを除いて、実施例1と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0097】

3部(固形分として)





17

18

(商品名;ネオフィックスRP-70、日華化学製)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン 6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

残部

(比較例5)実施例1における成分〔M-1〕に代えて  
下記の成分〔M-8〕を用いたことを除いて、実施例1  
と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録\*

\*を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示  
す。

【0098】

〔M-8の成分〕

カチオンポリマー

3部(固形分として)

(商品名;PAA-HCl-3L、日東紡績製)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン 6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

残部

(比較例6)実施例1における成分〔M-1〕に代えて  
下記の成分〔M-9〕を用いたことを除いて、実施例1  
と同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録※

※を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示  
す。

【0099】

〔M-9の成分〕

カチオンポリマー

3部(固形分として)

(商品名;PAS-880、日東紡績製)

水溶性樹脂:カチオン化デンプン 6部

(商品名;CATO304、NATIONAL STARCH &amp; CHEMICAL製)

水

残部

(比較例7)原料パルプとしてLSKP90部とNBKP10部  
を混合し、叩解した後、カオリン(土屋カオリン製)1  
0部、アルケニル無水コハク酸G、2部、カチオン化で  
んぷん0.5部を配合して、常法により坪量100g/  
m<sup>2</sup>、厚さ100μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙  
を抄造した。この原紙の比容積は1.0cm<sup>3</sup>/gであ  
った。

★を行い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示  
す。

【0101】(比較例8)坪量64g/m<sup>2</sup>、厚さ14  
0μm、ステキヒトサイズ度15秒の原紙(比容積は  
2.2cm<sup>3</sup>/g)を用いたことを除いて実施例1と同  
様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を行  
い、記録画像の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0100】この原紙を用いたことを除いて実施例1と 30  
同様に記録紙を調製した。実施例1と同様にして記録を★

【0102】

【表1】



表1 実施例1～6及び比較例1～8の評価結果

評価項目	文字品位	インクはじき	耐水性	比容積 (cm <sup>3</sup> /g)	その他
実施例1	○	○	○	1.4	
実施例2	○	○	○	1.4	
実施例3	○	○	○	1.4	
実施例4	○	○	○	1.4	
実施例5	○	○	○	1.4	
実施例6	○	○	○	2.0	
比較例1	×	○	×	1.4	
比較例2	○	○	×	1.4	
比較例3	○	○	△	1.4	
比較例4	○	○	△	1.4	黒インクの茶変
比較例5	○	×	×	1.4	黒インクの茶変
比較例6	○	○	△	1.4	
比較例7	○	×	×	1.0	
比較例8	×	○	○	2.0	

【0103】表1から明らかなように、実施例1～6により、文字品位、耐水性ともに良好な画像が得られたのに対し、比較例1及び2では、カチオンポリマーを含まないので全く耐水性がない。しかし、比較例7では実施例1と同じ成分を塗布していても比容積が小さく密度の高い原紙を用いたためインクをはじいてしまい耐水性も劇的に低下している。また、比較例3では一般式2) 示されるの構造を骨格とする疎水性が弱いカチオンポリマーを用いたところ耐水性が劣っていた。市販のカチオンポリマーを用いた比較例4～6ではいずれも耐水性に劣っており、更に比較例4及び5では黒インクの茶変化やインクはじきが起こり、かなり悪い画像しか得られない。比較例8は原紙の影響で文字品位が悪くなっている。

#### 【0104】

【発明の効果】以上説明したように、カラーインクジェット記録を行なう場合に、本発明を実施した記録紙を使用することで、耐水性を満足した画像を得ることが可能となった。また、本発明の記録紙は、従来技術のような特殊なコーティングを施していないため、粉落ちの心配\*

\*がなく、風合いは普通紙と変わらず、鉛筆筆記性が良好である。さらに、インクジェット用紙としてだけでなく、電子写真用記録用のトナー転写紙としても使用可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法で使用するインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図。

【図2】本発明方法で使用するインクジェット記録装置のヘッド部の横断面図。

【図3】図1及び図2に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図。

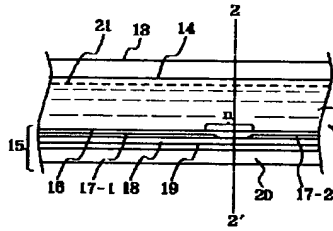
【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図。

#### 【符号の説明】

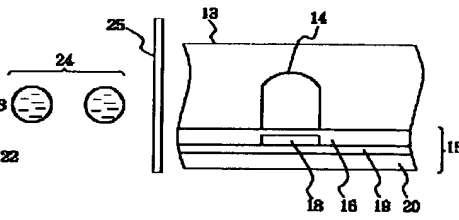
- 61 ワイピング部材
- 62 キャップ
- 63 インク吸収体
- 64 吐出回復部
- 65 記録ヘッド
- 66 キャリッジ



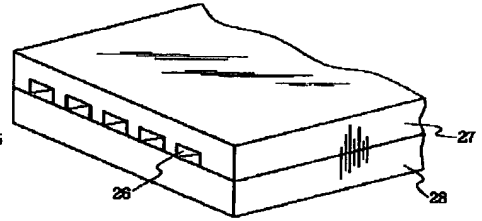
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

